

Радиоактивные индикаторы в химии

Основы метода

Под редакцией В. Б. Лукьянова

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено
Министерством высшего
и среднего специального
образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических
специальностей
университетов



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1985

ББК 24.13
P15
УДК 541.15

В. Б. ЛУКЬЯНОВ, С. С. БЕРДОНОСОВ, И. О. БОГАТЫРЕВ,
К. Б. ЗАБОРЕНКО, Б. З. ИОФА

Рецензент:
д-р хим. наук, проф. А. Н. Мурин (Ленинградский
государственный университет им. А. А. Жданова)

Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода:

P15 Учеб. пособие для ун-тов/Лукьянов В. Б., Бердоносков С. С., Богатырев И. О. и др.; Под ред. Лукьянова В. Б.—3-е изд., перераб. и доп.—М.: Высш. шк., 1985.—287 с., ил.

В пер.: 1 р.

В книге излагаются физические и химические основы метода радиоактивных индикаторов (радиоактивность, регистрация излучения, изотопный обмен, особенности поведения и методы выделения, разделения и концентрирования радионуклидов), а также принципы применения радионуклидов в различных областях химии.

По сравнению с предыдущим изданием (2-е вышло в 1975 г.) в книгу внесены многочисленные добавления и исправления, учитывающие современные тенденции применения радиоактивных индикаторов в химии. Изложение иллюстрировано большим числом расчетных задач с подробными решениями.

P 18⁰⁰⁰⁰⁰⁰⁰—171 82—85
001(01)—85

ББК 24.13
540

© Издательство «Высшая школа», 1975
© Издательство «Высшая школа», 1985, с изменениями

Метод радиоактивных индикаторов прочно вошел в практику химических исследований. Определилась и решается (в различных вузах по-разному) задача подготовки химиков широкого профиля (не являющихся специалистами-радиохимиками) к сознательному и грамотному использованию радионуклидов при изучении различных химических проблем. Указанной цели служит и данная книга. В настоящее время, когда решениями XXVI съезда и последующими пленумами ЦК КПСС намечен курс развития атомной энергетики опережающими темпами, особенно важно включение прикладной радиохимии как общехимической дисциплины (например, в варианте предлагаемого здесь метода радиоактивных индикаторов) в учебные планы химических специальностей вузов. Общеизвестна важность метода радиоактивных индикаторов для решения вопросов, связанных с выполнением Продовольственной программы (разработка оптимальных приемов внесения удобрений, выяснение роли микроэлементов и т. д.), биохимических и медико-биологических проблем, а также задач, направленных на охрану окружающей среды.

В пособии приводятся краткие теоретические сведения о радиоактивности и строении атомных ядер, методах измерения радиоактивности, химических основах метода радиоактивных индикаторов и о применении радиоактивных индикаторов в различных областях химии.

Первое издание этой книги вышло в 1964 г. под названием «Метод радиоактивных индикаторов в химии». При подготовке второго издания (1975) материал был переработан таким образом, чтобы даже при условии самостоятельных занятий читатель мог приобрести навыки, необходимые для правильного выбора радиоактивного индикатора, метода регистрации его излучения, а также для планирования эксперимента с использованием радионуклидов. Текст книги был дополнен большим числом расчетных примеров, после каждой главы приведены контрольные вопросы.

В 3-м издании в книгу внесены многочисленные добавления и исправления, учитывающие современные тенденции применения радиоактивных индикаторов в химии. В частности, написан новый параграф, посвященный полупроводниковым детекторам, а также раздел «Изучение адсорбции на электроде». Терминология приведена в соответствие с требованиями действующих ныне стандартов.

Чтобы избежать дублирования материала, в учебник не включены Приложения — справочные таблицы, на которые даются ссылки в примерах. Эти таблицы под теми же номерами (П.1—П.5) имеются в

книге «Радиоактивные индикаторы в химии. Проведение эксперимента и обработка результатов». (М., Высшая школа, 1977).

Книга подготовлена коллективом авторов под общим руководством В. Б. Лукьянова. Авторами гл. I являются В. Б. Лукьянов, И. О. Богатырев и К. Б. Заборенко, глав II, III, IV и VII — С. С. Бердонов, глав V и VIII — И. О. Богатырев, гл. VI — К. Б. Заборенко.

Авторы выражают глубокую признательность член-корр. АН СССР проф. Ан. Н. Несмеянову за постоянную поддержку в работе, рецензенту книги зав. кафедрой радиохимии химического факультета Ленинградского университета проф. А. Н. Мурину за внимательный просмотр рукописи и полезные замечания, а также проф. В. М. Федосееву, который подробно ознакомился с материалом по применению радиоактивных индикаторов в органической химии и высказал ряд пожеланий, принятых авторами.

Авторы будут благодарны за все критические замечания по данной книге.

Авторы

Атомы изотопов одного и того же элемента, различаясь числом нейтронов в ядрах, имеют одинаковое строение электронных оболочек, обусловленное зарядом атомного ядра. Поэтому как химические, так и многие физические свойства простых веществ и соединений, содержащих различные изотопы одного и того же элемента, близки.

Большинство химических элементов представляет собой смеси нескольких природных изотопов, причем соотношение между количествами природных изотопов, составляющих данный элемент, практически постоянно и не зависит от того, какой объект выбран для определения изотопного состава. Если в каком-либо из реагирующих веществ изменить изотопный состав хотя бы одного элемента, то такое вещество, ничем не выделяясь в своих химических свойствах, будет нести своего рода метку, что позволяет проследить за поведением этого вещества в исследуемом процессе. Идентичность химических свойств различных изотопов одного и того же элемента и как следствие этого неизменность изотопного состава при физико-химических превращениях — вот принципы, лежащие в основе *метода меченых атомов*.

Изменить изотопный состав вещества можно введением радиоактивного изотопа или избытка одного из стабильных изотопов. В соответствии с этим различают два варианта метода меченых атомов: *метод стабильных* и *метод радиоактивных индикаторов*.

В методе стабильных индикаторов часто применяют изотопы легких элементов, такие, как дейтерий, углерод-13, азот-15, кислород-18 и др. Количественное определение веществ, меченных стабильными изотопами, производится главным образом при помощи масс-спектрометров. Кроме того, известны методы определения изотопного состава по плотности, теплопроводности, показателям преломления, а также на основе данных инфракрасной, высокочастотной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. Преимуществом стабильных изотопов являются их устойчивость и отсутствие ядерных излучений. Однако только небольшое число элементов имеет стабильные изотопы, подходящие для использования в качестве меченых атомов. Большая стоимость обогащенных стабильных изотопов, довольно сложная техника определения изотопного состава, сравнительно высокие пределы обнаружения и низкая точность методов количественного определения, наличие значительных изотопных эффектов у легких элементов (которые обычно и метят стабильными изотопами) — таковы недостатки метода стабильных индикаторов.

Метод радиоактивных индикаторов свободен от перечисленных недостатков. Низкие пределы обнаружения, специфичность и точность определения, простота и доступность измерительной аппара-

туры составляют преимущество метода радиоактивных индикаторов. Поэтому этот метод получил широкое распространение во всех областях исследования — в химии, физике, биологии, а также в технике и технологии, сельском хозяйстве, медицине и др.

Изотопы, пригодные для использования в качестве радиоактивных индикаторов, могут быть выбраны практически для всех элементов периодической системы. Допустим, исследователя интересует судьба определенного элемента в каком-либо химическом процессе. В изучаемую систему вводят некоторое количество радиоактивного изотопа того же элемента. Поскольку изотопы практически идентичны по своим химическим и физическим свойствам, то радиоактивную добавку постигнет та же участь, что и основную массу нерадиоактивных атомов изучаемого элемента. Измеряя излучение радиоактивной добавки, можно следить за ее поведением, а следовательно, и за поведением интересующего нас элемента.

Выделяют три основных направления использования метода радиоактивных индикаторов.

1. Изучение перемещения веществ в различных объектах. Меченые вещества вводят в ту или иную систему и через определенные промежутки времени устанавливают наличие меченого соединения в определенных точках системы. Например, по перемещению меченых атомов в металлах и сплавах можно определить коэффициенты диффузии и самодиффузии.

2. Выяснение механизма различных процессов и превращений, изучение химического строения веществ, подвижности атомов и групп. Введение радиоактивной метки позволяет изучать химически неразличимые атомы и молекулы. Определение, например, соотношения скоростей прямой и обратной химической реакции, места разрыва и образования связей в сложных органических молекулах крайне затруднительно или вообще невозможно какими-либо другими методами.

3. Определение количества вещества. Низкие пределы обнаружения составляют неопределимое достоинство метода радиоактивных индикаторов при решении таких задач, как, например, изучение растворимости малорастворимых соединений или измерение давления насыщенного пара твердых веществ. С помощью радиоактивных индикаторов были созданы принципиально новые методы количественного анализа, такие, как активационный анализ, метод изотопного разбавления и др. В ряде случаев использование радиоактивных индикаторов позволяет автоматизировать процедуру анализа.

При применении метода радиоактивных индикаторов перед исследователем встают задачи, которые необходимо уметь правильно решать. Прежде всего это выбор радиоактивного изотопа, определяемый его ядерными характеристиками — схемой распада, энергией излучения, периодом полураспада. Для рационального использования измерительной аппаратуры следует ознакомиться с основными принципами измерения ионизирующих излучений. Необходимо также знать особенности поведения ультрамалых количеств радиоактивных веществ, методы выделения и концентрирования радионуклидов. Изложению этих вопросов и посвящено предлагаемое пособие.

ГЛАВА I

РАДИОАКТИВНОСТЬ

§ 1. ТИПЫ ЯДЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

1. Стабильные и радиоактивные ядра

Протоны p и нейтроны n , из которых состоят атомные ядра, можно рассматривать как различные состояния одной ядерной частицы — нуклона. Массы нуклонов различаются незначительно и близки к атомной единице массы, а. е. м. ($1 \text{ а. е. м.} = 1,660566 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$). Массы протона и нейтрона, выраженные в атомных единицах массы, равны соответственно 1,007276 и 1,008665. Общее число нуклонов в ядре называют *массовым числом* A .

Протон имеет элементарный положительный заряд; нейтрон зарядом не обладает. Число протонов Z в ядре характеризует его заряд. Совокупность атомов, имеющих одинаковый заряд ядра, представляет собой *химический элемент*. Значение Z равно порядковому номеру элемента в периодической системе Менделеева.

Совокупность атомов, ядра которых имеют одинаковые значения A и Z , называют *нуклидом*. Для обозначения нуклидов используют символы соответствующих химических элементов, около символа с левой стороны записывают: внизу — заряд ядра, сверху — массовое число (A_ZX). Часто при обозначении нуклидов заряд ядра опускают (${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$ и т. д.). Отметим, что атомная единица массы равна $1/12$ части массы атома нуклида ${}^{12}\text{C}$.

Различные нуклиды одного и того же элемента получили название *изотопов*. Заметим, что раньше термин «изотоп» употреблялся также и в том смысле, в каком теперь употребляется термин «нуклид». Следует говорить, например, «изотопы фосфора», но «нуклид ${}^{32}\text{P}$ ».

Протоны и нейтроны в ядрах удерживаются особыми — ядерными — силами. Ядерные силы притяжения проявляются на очень малых расстояниях (до 10^{-15} м) и не зависят от заряда нуклонов. В радиусе действия ядерных сил они во много раз превышают гравитационные и электростатические силы. На расстояниях более 10^{-15} м действие ядерных сил практически прекращается, и начинают сказываться электростатические силы отталкивания между одноименно заряженными протонами.

Существуют определенные комбинации числа протонов и нейтронов в ядрах, обеспечивающие устойчивость ядер. Если все известные стабильные нуклиды изобразить в виде точек на графике в координатах число нейтронов $N=A-Z$ — число протонов Z , то получится

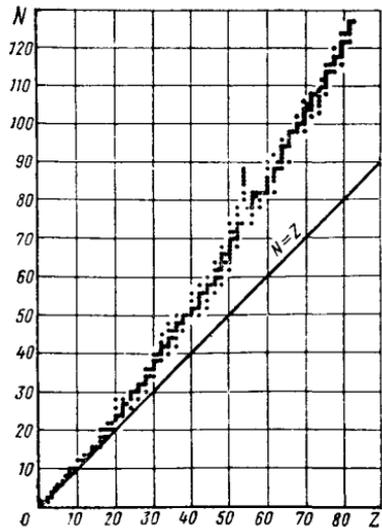


Рис. 1. Протонно-нейтронная диаграмма природных изотопов

протонно-нейтронная диаграмма, показанная на рис. 1. Из рисунка видно, что: 1) у одного элемента может быть несколько стабильных изотопов; 2) когда общее число нуклонов в ядре невелико, устойчивыми являются ядра, содержащие равные количества нейтронов и протонов; 3) у более тяжелых элементов в ядрах стабильных изотопов содержится больше нейтронов, чем протонов, и по мере увеличения Z относительное количество нейтронов все более возрастает. Если соотношение числа нейтронов и протонов в ядре не соответствует устойчивой конфигурации, ядро радиоактивно. Радиоактивными называют такие нуклиды, ядра которых претерпевают самопроизвольные превращения. Обычно эти превращения сопровождаются *ионизирующим излучением* — испусканием частиц и (или) фотонов (квантов электромагнитного излучения).

В настоящее время известно около 2000 радиоактивных нуклидов (радионуклидов). Различают естественные (существующие в природе) и искусственные радионуклиды. Большинство радионуклидов получено искусственным путем. Естественными радионуклидами являются все ядра элементов с $Z \geq 84$, а также некоторые изотопы более легких элементов (например, ^{40}K).

Заметим, что первые исследования радиоактивности проводились до того, как в науке появилось понятие изотопии (это понятие и возникло как раз на основе изучения химических свойств различных продуктов распада естественных радиоактивных элементов). Поэтому первые радиоактивные изотопы получали самостоятельные названия (например, ионий Io — нуклид ^{230}Th) или названия, производные от названия элемента, из которого образовался данный нуклид: уран- Z (UZ) — изотоп протактиния (^{234}Pa); мезоторий-1 (MsTh_1) — изотоп радия (^{228}Ra); радиоактиний (RdAc) — изотоп актиния (^{227}Ac) и др. Символы, соответствующие этим исторически сложившимся названиям, приведены в таблицах радиоактивных рядов, помещенных на форзаце книги.

Различают следующие типы ядерных превращений: α -распад, β -превращения, изомерный переход, испускание нейтрона или протона, спонтанное (самопроизвольное) деление. γ -Излучение, представляющее собой коротковолновое (с длиной волны 10^{11} — 10^{14} м) электромагнитное излучение, сопровождает многие из перечисленных типов превращений, а при изомерном переходе является единственным видом излучения.

Самопроизвольные ядерные превращения связаны с высвобождением энергии. Испускание частицы или кванта с кинетической энергией E сопровождается изменением массы покоя системы на величину Δm , определяемую из соотношения Эйнштейна:

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

где c — скорость света в вакууме. С помощью этого соотношения можно показать, что энергия, эквивалентная 1 а. е. м., составляет 931 МэВ. Напомним, что 1 электрон-вольт, эВ, равен $1,60 \cdot 10^{-19}$ Дж. Испускание каждой частицы и (или) γ -кванта переводит ядро с энергетически более высокого уровня на новый, более низкий уровень, поэтому значения энергий частиц и квантов характеризуют структуру энергетических уровней ядра. Разность между исходным и конечным энергетическими уровнями (за вычетом энергии, связанной с массой покоя испущенной частицы) характеризует полную энергию распада. Вследствие закона сохранения полная энергия распада не зависит от того, какими путями осуществляются переходы.

2. α -Распад

Превращения с испусканием α -частиц характерны в основном для ядер атомов тяжелых элементов. Исследования газа, накапливающегося в запаянных ампулах с α -радиоактивными веществами, позволили установить, что эти частицы представляют собой ядра атомов гелия ${}^4_2\text{He}$. При испускании α -частицы образуется ядро с зарядом на 2 и массой на 4 единицы меньшими, чем у исходного радиоактивного ядра (так называемое правило сдвига для α -распада):

$$\alpha\text{-распад: } \begin{cases} Z \rightarrow Z - 2 \\ A \rightarrow A - 4 \end{cases} \quad (1.2)$$

Например, ${}^{232}_{90}\text{Th} \xrightarrow{\alpha} {}^{228}_{88}\text{Ra}$.

Чаще всего спектр α -частиц состоит из нескольких групп, каждая из которых включает α -частицы с какой-либо определенной энергией. Испускание ядром различных по энергии α -частиц свидетельствует о наличии в нем нескольких дискретных энергетических уровней. Ядра, испускающие α -частицы с различными значениями энергии, испускают также и γ -кванты. Энергии этих γ -квантов равны разностям энергий α -частиц различных групп.

Зная энергии всех α -частиц и γ -квантов, испускаемых ядрами данного радионуклида, можно построить схему его распада. На рис. 2 приведена схема распада нуклида ${}^{228}_{90}\text{Th}$, испускающего α -частицы с энергиями 5,137; 5,173; 5,208; 5,338 и 5,421 МэВ и γ -кванты с энергиями 0,213; 0,201; 0,165; 0,130 и 0,083 МэВ. На этом рисунке, как принято, горизонтальными линиями обозначены энергетические уровни исходного и дочернего ядра и промежуточных состояний. Стрелки указывают на характер ядерного превращения: двойные, стрелки, идущие вниз влево, обозначают испускание α -частиц, а вертикальные — испускание γ -квантов. Числа около стрелок указывают энергию (в МэВ) данного перехода, а числа в скобках — процент частиц или γ -квантов, обладающих этой энергией. В рассматриваемом случае полная энергия распада E , определяемая по формуле (1.1) с учетом разности масс покоя Δm ${}^{228}_{90}\text{Th}$, ${}^{224}_{88}\text{Ra}$ и ${}^4_2\text{He}$, равна 5,421 МэВ, т. е. наиболее высокой энергии α -частиц из представленных в спектре ${}^{228}\text{Th}$. При испускании α -частиц с энергией 5,137 МэВ из-

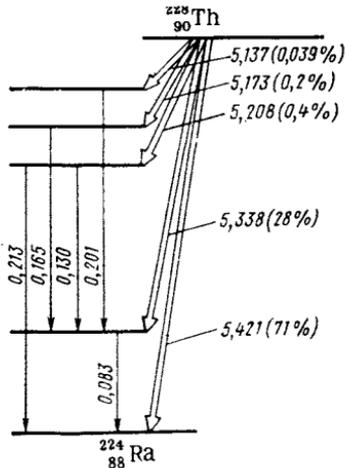


Рис. 2. Схема распада ^{228}Th

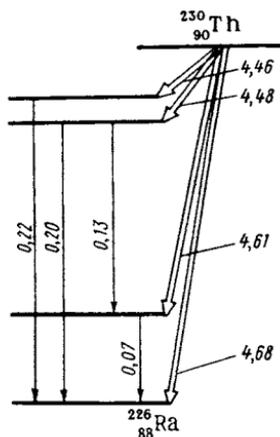


Рис. 3. Схема распада ^{230}Th

быточная энергия 0,284 МэВ распределяется между двумя γ -квантами с энергиями 0,201 и 0,083 МэВ; для α -частиц с энергией 5,173 МэВ избыточная энергия 0,248 МэВ распределяется между двумя γ -квантами с энергиями 0,165 и 0,083 МэВ и т. д.

Пример 1. Построим схему распада радионуклида ^{230}Th по следующим данным: энергия α -частиц составляет 4,46; 4,48; 4,61 и 4,68 МэВ, энергия γ -квантов — 0,07; 0,13; 0,20 и 0,22 МэВ. Полная энергия распада 4,68 МэВ.

От энергетического уровня исходного ядра ^{230}Th (рис. 3) проводим четыре стрелки, каждая из которых обозначает испускание α -частиц определенной энергии. Вычисляя разности между значениями энергий отдельных групп α -частиц и сравнивая эти разности с энергиями γ -квантов, находим, каким переходам соответствует испускание γ -квантов каждой энергии:

$$\left. \begin{aligned} 4,48 - 4,46 &= 0,02 \text{ МэВ} \\ 4,61 - 4,46 &= 0,15 \text{ МэВ} \end{aligned} \right\} \text{соответствующих } \gamma\text{-квантов нет}$$

$$\left. \begin{aligned} 4,61 - 4,48 &= 0,13 \text{ МэВ} \\ 4,68 - 4,46 &= 0,22 \text{ МэВ} \\ 4,68 - 4,48 &= 0,20 \text{ МэВ} \\ 4,68 - 4,61 &= 0,07 \text{ МэВ} \end{aligned} \right\} \text{энергии соответствуют энергиям } \gamma\text{-квантов, испускаемых при распаде } ^{230}\text{Th}$$

Найденные переходы между соответствующими уровнями отмечаем на схеме стрелками, идущими вертикально вниз.

Для того чтобы определить, какому нуклиду соответствует дочернее ядро, используем правило сдвига при α -распаде [соотношение (1.2)]. Находим, что для возникающего ядра $Z = 90 - 2 = 88$, $A = 230 - 4 = 226$, т. е. в результате распада образуется ядро $^{226}_{88}\text{Ra}$.

3. β -Превращения

Под общим названием « β -превращения» объединяют три самостоятельных вида радиоактивных превращений: β^- -распад (испускание

ядром электрона), β^+ -распад (испускание позитрона) и электронный захват.

β^- - и β^+ -Распады. Электроны (позитроны), образующиеся в результате таких превращений, принято называть β -частицами, для того, чтобы отличать их от орбитальных электронов. Характерная особенность β^- - и β^+ -распадов состоит в том, что испускаемые ядрами β -частицы не моноэнергетичны. На рис. 4 показана типичная кривая, характеризующая

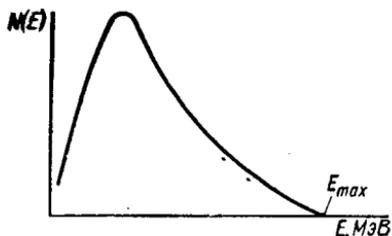


Рис. 4. Кривая распределения β -частиц по энергиям (бета-спектр): $N(E)$ — число частиц с энергией E

распределение по энергиям β -частиц, образующихся в результате β -распада (так называемый β -спектр). Видно, что в спектре присутствуют частицы, обладающие самыми различными значениями энергии вплоть до E_{\max} . Показанная на рис. 4 кривая характерна для простейшего случая β -распада, когда испускание β -частиц не сопровождается γ -излучением (например, β -распад ^{14}C или ^{32}P). При таком распаде величина E_{\max} равна разности Δm (выраженной в энергетических единицах) между массой покоя исходного ядра и суммой масс покоя дочернего ядра и β -частицы. Значение E_{\max} является одной из основных характеристик нуклида, испускающего β -частицы. Приблизительно величина E_{\max} связана со средней энергией \bar{E} β -частиц данного излучения соотношением

$$\bar{E} \approx 0,4E_{\max}. \quad (1.3)$$

Если β -распад идет несколькими путями (соответствующими различным энергетическим уровням дочернего ядра), то излучатель имеет несколько групп β -частиц, каждой из которых соответствует определенное значение E_{\max} (так называемый сложный β -распад). β -Излучение в таких случаях сопровождается γ -излучением.

Непрерывность β -спектров объясняется тем, что полная энергия β -перехода (E_{\max}) при каждом отдельном акте распада распределяется по законам вероятности между двумя частицами — β -частицей и нейтрино ν (или антинейтрино $\bar{\nu}$). Нейтрино и антинейтрино — незаряженные элементарные частицы с близкой к нулю, но конечной массой покоя. Обладают исключительно высокой проникающей способностью. Их крайне трудно обнаружить, так как прохождение нейтрино или антинейтрино через материальную среду практически не сопровождается какими-либо эффектами. Таким образом, $E_{\beta^-} + E_{\nu} = E_{\max}$ или $E_{\beta^+} + E_{\bar{\nu}} = E_{\max}$. При β -распаде, сопровождающемся γ -излучением, полная энергия распада распределяется между тремя компонентами: β -частицей, нейтрино (или антинейтрино) и γ -квантом.

β^- -Распад характерен для ядер, имеющих относительный избыток нейтронов; при этом один из нейтронов распадается, давая протон, электрон и антинейтрино. Записывая, как это принято, значение массы слева вверху, а значение заряда — слева внизу от символа элементарной частицы, можно изобразить схему распада нейтрона следующим

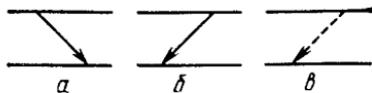


Рис. 5. Схематическое изображение β -превращений: а — β^- -распад; б — β^+ -распад; в — K -захват

образом:

$${}_0^1n \rightarrow {}_1^0p + {}_{-1}^0e + \tilde{\nu}. \quad (1.4)$$

Правило сдвига для β^- -распада схематически можно представить следующим образом:

$$\beta^- \text{-распад} \begin{cases} Z \rightarrow Z + 1 \\ A \rightarrow A \end{cases} \quad (1.5)$$

Например, ${}_{15}^{32}\text{P} \xrightarrow{\beta^-} {}_{16}^{32}\text{S}$. На схемах распада β^- -распад обозначают тонкой стрелкой, идущей вправо вниз (рис. 5, а).

Для ядер, имеющих относительный избыток протонов, характерен β^+ -распад; в этом случае один из протонов ядра превращается в нейтрон и образуется позитрон и нейтрино:

$${}_1^0p \rightarrow {}_0^1n + {}_{+1}^0e + \nu. \quad (1.6)$$

Правило сдвига для позитронного распада схематически записывают так:

$$\beta^+ \text{-распад} \begin{cases} Z \rightarrow Z - 1 \\ A \rightarrow A \end{cases} \quad (1.7)$$

Например, ${}_{11}^{22}\text{Na} \xrightarrow{\beta^+} {}_{10}^{22}\text{Ne}$. На схемах распада β^+ -распад изображают тонкой стрелкой, идущей вниз влево (рис. 5, б).

Испускаемые при β^+ -распаде позитроны, взаимодействуя с электронами среды, быстро аннигилируют, образуя на каждый акт взаимодействия два γ -кванта с энергиями 0,511 МэВ каждый (*излучение аннигиляции*). Энергия аннигиляционного γ -излучения соответствует полной массе покоя аннигилирующих частиц [см. формулу (1.1)].

Электронный захват. В некоторых случаях один из протонов ядра может превращаться в нейтрон путем захвата электрона из электронной оболочки своего атома. Наиболее вероятен захват ядром электрона с K -орбитали, находящейся в непосредственной близости к ядру, поэтому процесс электронного захвата часто называют просто K -захватом (обозначают символами ЭЗ или K). В результате захвата электрона ядро претерпевает изменения, которые схематически могут быть записаны следующим образом:

$${}_1^0p + {}_{-1}^0e \rightarrow {}_0^1n + \nu. \quad (1.8)$$

Правило сдвига для K -захвата аналогично правилу для β^+ -распада:

$$K \text{-захват} \begin{cases} Z \rightarrow Z - 1 \\ A \rightarrow A \end{cases} \quad (1.9)$$

Этот тип распада на схемах изображают пунктирной стрелкой, идущей вниз влево (рис. 5, в).

Если в результате захвата электрона образующееся ядро окажется в возбужденном состоянии, процесс может сопровождаться испусканием γ -излучения, в остальных случаях при электронном захвате

ядерного излучения не наблюдается. При этом обнаружить электронный захват можно только благодаря вторичным процессам, которые происходят в атоме, лишившемся своего орбитального электрона.

После K -захвата электроны в атоме с более высоких орбиталей переходят на вакантные места нижних орбиталей. Например, L -электрон перескакивает на освободившееся место на K -орбитали. Освободившееся на L -орбитали место может занять P -электрон и т. д. Энергия, равная разности энергий связи L - и K -электронов, P - и L -электронов и т. д., может выделяться в виде характеристического рентгеновского излучения. Часто энергия возбуждения атома не выделяется в виде рентгеновского излучения, а непосредственно передается одному или нескольким орбитальным электронам. Так как получаемая этими электронами энергия выше их энергии связи в атоме, происходит вылет электронов из атома. Такие электроны называются *электронами Оже*; в отличие от β -частиц они всегда имеют дискретные значения энергии. Энергия электронов Оже равна разности между энергиями характеристического излучения и энергией связи электрона на данной орбитали. Процесс перестройки электронных оболочек, вызванный K -захватом, может включать целый ряд актов последовательного испускания характеристического рентгеновского излучения и электронов Оже со все более удаленных от ядра орбиталей.

Заметим, что скорость радиоактивного распада путем электронного захвата в отличие от скорости других радиоактивных превращений зависит, хотя и очень слабо, от химического состояния превращающихся атомов. Обусловлено это тем, что вероятность захвата электрона ядром определяется строением не только электронной орбитали, отдающей электрон, но и строением более отдаленных в том числе и валентных, орбиталей. Поэтому, например, скорость распада путем электронного захвата радионуклида ${}^{38}\text{Cl}$, входящего в состав металлического бериллия, на 0,015% меньше, чем скорость распада того же радионуклида, входящего в состав оксида бериллия BeO .

Пример 2. Построим схему распада нуклида ${}^{38}_{17}\text{Cl}$ по следующим данным: максимальные энергии β^- -частиц составляют 1,11 (31%); 2,77 (16%) и 4,81 (53%) МэВ; энергии γ -квантов — 1,66 и 2,04 МэВ. Полная энергия распада 4,81 МэВ.

От горизонтальной черты, обозначающей энергетический уровень исходного ядра, проводим вниз вправо три стрелки, соответствующие трем значениям максимальной энергии β^- -распада, причем распаду с наибольшим значением E_{max} соответствует более длинная стрелка (рис. 6). Вычислим разности между значениями максимальной энергии отдельных групп β -частиц и сравним со значениями энергии γ -квантов, которые приведены в исходных данных:

2,77 — 1,11 = 1,66	} энергии соответствуют энергиям γ -квантов, испускаемых при распаде ${}^{38}\text{Cl}$
4,81 — 2,77 = 2,04	
4,81 — 1,11 = 3,70	

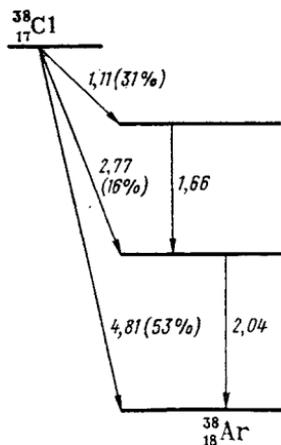


Рис. 6. Схема распада ${}^{38}\text{Cl}$

Найденные переходы отметим на схеме стрелками, идущими вертикально вниз. Возле каждой стрелки укажем энергию соответствующего перехода. Символ дочернего ядра находим, пользуясь правилом сдвига для β^- -распада [соотношение (1.4)].

Известны радиоактивные ядра, которые претерпевают радиоактивные превращения различных типов. В качестве примера можно назвать радионуклид ^{64}Cu , который распадается тремя различными путями: 1) посредством K -захвата (43%); 2) путем β^- -распада (38%) и 3) путем β^+ -распада (19%).

4. Изомерный переход и другие виды ядерных превращений

Ядра, имеющие одинаковое количество нейтронов и протонов, могут обладать различной внутренней энергией, иначе говоря, находиться на разных энергетических уровнях. Если существуют такие возбужденные уровни энергии, на которых ядро может пребывать достаточно долго (их называют *метастабильными*), то оказывается возможным сосуществование двух изомерных ядер, различающихся только уровнями энергии. Изомер, находящийся на более высоком уровне, принято обозначать буквой m (или, реже, звездочкой), поставленной возле массового числа. Например, существуют изомеры брома с массовым числом 80: ^{80}Br и ^{80m}Br ($^{80*}\text{Br}$). Переход ядра с метастабильного уровня на основной называется *изомерным переходом* (ИП). Он сопровождается, как правило, испусканием γ -кванта (на схемах распада обозначается вертикальной стрелкой, направленной вниз). При изомерном переходе заряд и массовое число не меняются:

$$\text{ИП} \begin{cases} Z \rightarrow Z \\ A \rightarrow A \end{cases} \quad (1.10)$$

Еще раз подчеркнем, что γ -излучение характеризует особый тип распада лишь при изомерном переходе. Очень часто другие типы распада также сопровождаются γ -излучением. В результате любого радиоактивного процесса дочернее ядро может оказаться в возбужденном состоянии. Однако если энергия возбуждения излучается в виде γ -квантов практически одновременно с актом распада, который привел к возбужденному состоянию ядра, то не имеет смысла говорить о самостоятельном типе распада (см. рис. 2, 3, 6).

Советскими учеными в Дубне было показано, что некоторые тяжелые ядра (например, ^{242}Am) могут переходить из метастабильного изомерного состояния в основное также посредством деления на два осколочных ядра. Этот вид деления отличается от рассматриваемого ниже спонтанного деления ядер несравнимо большей скоростью процесса.

Переход возбужденного ядра в состояние с меньшей энергией может осуществляться также и путем непосредственной передачи энергии возбуждения электрону из окружающей ядро электронной оболочки. Такой процесс называют *внутренней конверсией* γ -излучения. Ранее внутреннюю конверсию рассматривали как особый вид «внутреннего фотоэффекта», обусловленного передачей орбитальному электрону всей энергии γ -кванта, образующегося при переходе возбужден-

ного ядра на основной уровень. Сейчас принято считать, что внутренняя конверсия обусловлена непосредственной передачей энергии возбуждения ядра одному из внутренних электронов без промежуточного образования γ -кванта. В отличие от β -частиц электроны внутренней конверсии имеют дискретный спектр. Их энергия меньше энергии γ -кванта, который мог бы быть испущен при переходе возбужденного ядра в основное состояние, на значение энергии связи электрона в атоме. Конверсия сопровождается также испусканием вторичного электромагнитного излучения, обусловленного заполнением освободившейся вакансии в электронной оболочке электронами с внешних орбиталей. Процесс внутренней конверсии может сопровождать не только изомерный переход, но и γ -излучение, сопутствующее другим видам распада.

К ядерным превращениям, встречающимся сравнительно редко у нуклидов, используемых в качестве радиоактивных индикаторов, относятся спонтанное деление, испускание запаздывающего нейтрона или протона.

Спонтанное (самопроизвольное) деление — процесс радиоактивного распада, при котором материнское ядро расщепляется на два осколка с близкими массами. Этот процесс наблюдается у ядер тяжелых элементов. Например, при делении ядра урана могут образоваться осколочные ядра Ва и Кг, La и Вг и т. д. Каждый акт деления сопровождается испусканием одного или нескольких нейтронов. Процесс деления принято обозначать буквой f .

Помимо нейтронов, непосредственно сопутствующих делению, возможно испускание так называемых *запаздывающих нейтронов*. Такой тип радиоактивного распада имеет место, когда энергия возбуждения осколочного ядра, претерпевающего β^- -распад, превышает энергию связи нейтрона в ядре. В этом случае процесс β^- -распада сопровождается испусканием нейтронов, причем периоды полураспада обоих процессов равны. Испускание запаздывающих (по отношению к актам деления) нейтронов часто наблюдается у осколочных ядер, образующихся в результате вынужденного деления (например, под действием нейтронов, см. гл. I, § 4, 3).

По аналогичному механизму после β^+ -распада может быть испущен *запаздывающий протон*.

§ 2. ВЗАМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

1. Эффекты, сопровождающие прохождение излучения через вещество

Проходя через вещество, ядерное излучение взаимодействует с атомами (молекулами), электронами и ядрами. Характер взаимодействия зависит от вида и энергии излучения, а также от свойств поглощающего вещества. Взаимодействие заряженных частиц и γ -квантов с ядрами существенно только при высоких энергиях и больших потоках частиц или γ -квантов. Для обычно применяемых радионуклидов,

используемых к тому же в индикаторных количествах, вероятность процессов взаимодействия ядерного излучения с ядрами среды невелика. Поэтому энергия излучения расходуется главным образом на взаимодействие с электронами (в частности, со связанными электронами — в этом случае говорят о взаимодействии излучения с атомами или молекулами среды).

Различают два типа взаимодействия — *упругое* и *неупругое*. При упругом взаимодействии сумма кинетических энергий взаимодействующих частиц (или фотонов и частиц) не изменяется, происходит лишь перераспределение энергии между участниками взаимодействия. Такие процессы не представляют для нас интереса (кроме случая, когда в результате упругого взаимодействия часть энергии γ -кванта передается свободному электрону). При неупругом взаимодействии сумма кинетических энергий участников взаимодействия уменьшается, так как часть кинетической энергии переходит в другие формы (энергию возбуждения, энергию разрыва связей и т. п.) и в конечном счете рассеивается в виде теплоты и длинноволнового излучения.

Для характеристики энергии, поглощенной в единице массы облучаемой среды, используют величину, называемую *поглощенной дозой излучения* (или просто *дозой излучения*). От уровня дозы зависит, в частности, степень биологического действия излучения. Вопросы, связанные с изучением воздействия радиоактивных излучений на организм человека (элементы радиобиологии и радиационной медицины), измерением и расчетом доз ионизирующих излучений (дозиметрия), а также организацией защиты от ионизирующих излучений, стали предметом специальной дисциплины — *радиационной безопасности*.

Заряженные частицы (α -, β -) непосредственно оказывают сильное ионизирующее действие на вещество, в котором распространяется излучение: их неупругое взаимодействие с электронами атомов и молекул среды сопровождается потерями энергии на ионизацию и возбуждение атомов и молекул. Взаимодействие γ -квантов со средой приводит к образованию относительно небольшого числа электронов (а в некоторых случаях и позитронов), которые вызывают дальнейшую ионизацию среды. Поэтому γ -излучение часто называют *косвенно ионизирующим*.

Ионизирующее действие излучения характеризуют *линейной ионизацией* — числом пар ионов, образуемых частицей или γ -квантом на единицу длины пути.

Ионизирующее действие излучений широко используется для их регистрации. С ионизирующим действием связан ряд вторичных эффектов, которые также используются для регистрации излучения или измерения доз, создаваемых радиоактивными веществами.

Возбужденные атомы и молекулы, которые вместе с ионами образуются вдоль пути ионизирующей частицы, могут переходить в основное состояние, испуская электромагнитное излучение. У некоторых веществ часть спектра этого излучения лежит в видимой или ультрафиолетовой областях, поэтому прохождение излучения через такие вещества сопровождается короткой вспышкой (сцинтилляцией). На этом принципе основаны *сцинтилляционные* методы регистрации излучения.

Энергия возбуждения многоатомных молекул может расходоваться на их диссоциацию с образованием химически активных атомов и радикалов. Далее возможны столкновения возбужденных атомов и радикалов между собой и с другими молекулами, в результате чего протекают различные химические реакции, в частности реакции окисления — восстановления. Так, например, в слабом водном растворе серной кислоты, содержащем ионы Fe^{2+} , в процессе облучения происходит накопление ионов Fe^{3+} . Этот принцип использован в работе *химических дозиметров*, предназначенных для измерения больших доз.

Одним из видов химического действия ядерных излучений является их способность воздействовать на фотографические эмульсии; на этом основаны *фотографические (радиографические)* методы регистрации излучений.

Основная часть энергии ядерного излучения, поглощаемого веществом, рассеиваясь, в конце концов превращается в теплоту. На определении количества теплоты, пропорционального количеству частиц или квантов и их энергии, базируются *калориметрические* методы регистрации излучений.

От характера взаимодействия излучения с веществом зависит проникающая способность излучения, знать которую необходимо для решения многих задач (таких, как выбор метода регистрации излучения, оценка абсолютной радиоактивности препарата по результатам радиометрических определений, расчет толщины защитных экранов). Далее будут более подробно рассмотрены вопросы поглощения (ослабления) излучения в веществе.

2. Поглощение α -частиц

При прохождении α -частиц через вещество их энергия расходуется главным образом на взаимодействие с электронами атомов и молекул среды, что приводит к ионизации и возбуждению атомов или молекул. α -Частицы обладают большой линейной ионизацией — в среднем они создают в воздухе примерно $4 \cdot 10^4$ пар ионов на 1 см пути.

Чтобы оценить проникающую способность заряженных частиц, пользуются понятием пробега. *Пробегом* α -частиц называется длина траектории (трека) в данном веществе. Треки α -частиц обычно прямолинейны. Это связано с тем, что масса α -частицы примерно в 7000 раз больше массы электрона. Взаимодействуя с электронами среды, α -частицы получают импульс, который слишком мал, чтобы заметно отклонить их от прямолинейного пути.

На рис. 7 показано распределение числа α -частиц в параллельном пучке в зависимости от толщины поглощающего слоя. Не все α -частицы с равной начальной энергией имеют одинаковый пробег, что вызвано статистическими флуктуациями как в числе соударений,

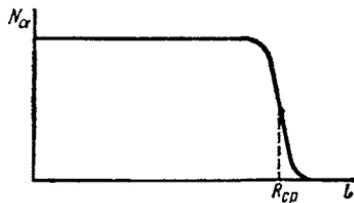


Рис. 7. Поглощение α -частиц: N_α — число α -частиц на расстоянии l от источника; R_{cp} — средний пробег α -частиц

так и в потере энергии при каждом соударении. Обычно пользуются значением *среднего пробега* α -частиц в веществе, который определяется как абсцисса точки перегиба правого участка кривой, изображенной на рис. 7.

Проникающая способность α -частиц мала. Их средние пробеги в воздухе при нормальных условиях не превышают 10 см. α -Частицы с такими энергиями полностью поглощаются листом писчей бумаги.

3. Ослабление β -излучения

Потери энергии β -излучением. Как и α -частицы, β -частицы расходуют свою энергию в основном на ионизацию и возбуждение атомов и молекул вещества, в котором распространяется излучение. Кроме того, β -частицы могут терять энергию при замедлении их в поле ядер, что вызывает появление квантов электромагнитного излучения (так называемое *тормозное излучение*). Потери энергии на тормозное излучение пропорциональны кинетической энергии электрона и квадрату атомного номера поглощающего материала Z^2 . В свинце, например, потери энергии на тормозное излучение становятся равны потерям на ионизацию при начальной энергии электронов $E = 10$ МэВ. Для β -частиц, испускаемых обычно употребляемыми радионуклидами, потери энергии на это излучение крайне малы по сравнению с ионизационными потерями.

Линейная ионизация, создаваемая β -частицами, примерно в 1000 раз меньше линейной ионизации α -частиц такой же энергии. В связи с этим β -частицы обладают значительно большей проникающей способностью.

Максимальный пробег β -частиц. При взаимодействии с электронами поглощающего вещества β -частицы легко рассеиваются. Их действительные траектории оказываются в 1,5—4 раза больше толщины поглощающего слоя. Пробег β -частицы нельзя однозначно характеризовать длиной ее трека, как это было сделано в случае α -излучения: явление рассеяния приводит к тому, что даже электроны с одинаковой начальной энергией проходят в веществе различные по протяженности пути, которые в твердом поглотителе практически невозможно определить. Дело осложняется еще наличием непрерывного спектра β -излучения. Поэтому проникающую способность β -излучения характеризуют значением *максимального пробега* β -частиц R_{\max} (от англ. «range» — пробег). Максимальный пробег определяется как минимальная толщина поглотителя, при которой полностью задерживаются β -частицы с начальной энергией, равной максимальной энергии β -спектра.

При сложном β -распаде (см. с. 11) каждой максимальной энергии E_{\max} отвечает свое значение максимального пробега R_{\max} . Будем далее рассматривать лишь β -излучение с простым спектром, характеризующимся одним значением максимальной энергии (соответственно максимального пробега).

Для того чтобы подчеркнуть совместную роль процессов поглощения и рассеяния в уменьшении числа β -частиц с ростом толщины

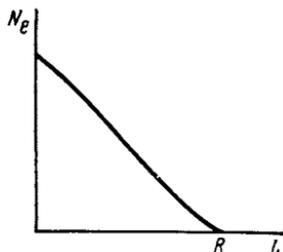


Рис. 8. Кривая ослабления моноэнергетических электронов:

N_e — число электронов, проходящих через поглотитель толщиной l ; R — пробег электронов данной начальной энергии

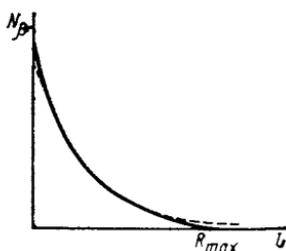


Рис. 9. Кривая ослабления β -излучения в линейном масштабе:

N_β — число β -частиц, проходящих через поглотитель толщиной l ; R_{\max} — максимальный пробег β -частиц; пунктиром показана экспоненциальная функция

поглотителя, обычно говорят об *ослаблении* β -излучения веществом. Как уже говорилось, поток β -частиц содержит электроны различных энергий. Кривая ослабления моноэнергетических электронов (ослабление приближенно следует линейному закону) показана на рис. 8. В результате сложения множества кривых ослабления, соответствующих моноэнергетическим электронам со всевозможными энергиями от нулевой до максимальной энергии β -спектра (E_{\max}), можно получить кривую ослабления β -частиц, подобную приведенной на рис. 9.

Определение максимального пробега. Связь между пробегом и энергией β -частиц. Рассмотрим простейший метод определения максимального пробега. Между β -радиоактивным препаратом и детектором, регистрирующим излучение, помещают различное число пластинок поглотителя. В качестве поглощающего материала обычно употребляется алюминий. В процессе работы отмечают показания прибора, регистрирующего β -частицы, при различных толщинах поглощающего слоя. По полученным данным строят кривую ослабления в полулогарифмическом масштабе (кривая 1 на рис. 10). По причинам, которые будут разъяснены в дальнейшем, максимальный пробег чаще всего выражают не в единицах толщины поглотителя (см), а в граммах вещества, приходящегося на один квадратный сантиметр поверхности поглотителя ($\text{г}/\text{см}^2$). Поэтому по оси абсцисс на рис. 10 отложена толщина поглотителя d , выраженная в граммах на квадратный сантиметр. $\lg I$ — логарифм показаний прибора без вычета фона (кривая 1) и за вычетом фона (кривая 2); R_{\max} — максимальный пробег β -частиц. Максимальному пробегу β -частиц отвечает такая толщина поглотителя, начиная с которой дальнейшее увеличение поглощающего слоя не приводит к снижению регистрируемого прибором числа частиц (этот постоянный уровень показаний прибора соответствует фону).

Связь максимального пробега в алюминии с максимальной энергией β -спектра хорошо изучена. Имеются графики, устанавливающие зависимость между R_{\max} и E_{\max} (рис. 11). Значения максимального

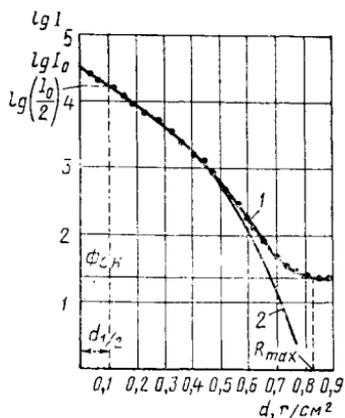


Рис. 10. Кривые ослабления β -излучения в полулогарифмических координатах (^{32}P)

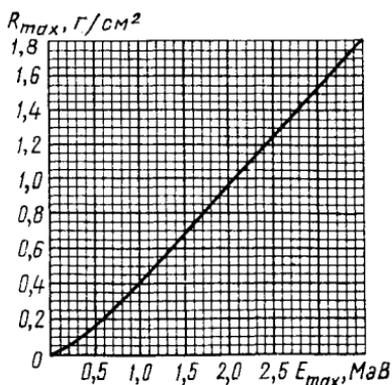


Рис. 11. Зависимость между энергией β -частиц E_{\max} и их пробегами в алюминии R_{\max}

пробега для различных энергий β -частиц приведены в специальных таблицах (см. табл. П.4). Кроме того, для разных интервалов энергий β -частиц предложено большое число эмпирических формул вида

$$R_{\max} = f(E_{\max}) \text{ или } E_{\max} = f^*(R_{\max}). \quad (1.11)$$

Укажем лишь две такие зависимости (вместе с обратными функциями), одна из которых справедлива в весьма широкой области энергий и пробегов, а вторая, применяемая для β -излучения с достаточно высокой энергией, удобна своей простотой (E_{\max} , МэВ; R_{\max} , г/см²):

$$R_{\max} = -0,11 + \sqrt{0,0121 + 0,27E_{\max}^2} \quad (0,05 < E_{\max} < 3); \quad (1.12)$$

$$E_{\max} = 1,92 \sqrt{R_{\max}^2 + 0,22R_{\max}} \quad (0,003 < R_{\max} < 1,5); \quad (1.13)$$

$$R_{\max} = 0,542E_{\max} - 0,133 \quad (E_{\max} > 0,8); \quad (1.14)$$

$$E_{\max} = 1,85R_{\max} + 0,245 \quad (R_{\max} > 0,3). \quad (1.15)$$

Использование графиков и таблиц значительно облегчает определение максимального пробега (максимальной энергии). При этом часто оказывается необходимым найти такие значения R_{\max} (или E_{\max}), которые лежат в промежутках между значениями, приведенными в таблицах. Для этого прибегают к интерполяции табличных данных. Ошибки интерполяции могут довольно сильно исказить результат, особенно в области низких значений E_{\max} . То же самое может иметь место при использовании графиков. Более точные результаты (с погрешностью 10—15%) дают формулы (1.12)—(1.15).

Пример 3. Определим R_{\max} в алюминии β -частиц ^{35}S . Из табл. П.1 находим, что радионуклид ^{35}S испускает β -частицы с $E_{\max} = 0,167$ МэВ.

Воспользовавшись графиком, данным на рис. 11, получим, что $E_{\max} = 0,17$ МэВ соответствует $R_{\max} = 0,040$ г/см² = 40 мг/см².

Найдем пробег с помощью табл. П.4. В таблице указано, что для $E_{\max} = 0,10$ МэВ $R_{\max} = 14$ мг/см², а для $E_{\max} = 0,20$ МэВ $R_{\max} = 42$ мг/см². Значение R_{\max} для $E_{\max} = 0,167$ МэВ определим методом линейной интерполяции. Изменению максимальной энергии на $\Delta E = 0,20 - 0,10 = 0,10$ МэВ соответствует изменение максимального пробега на $42 - 14 = 28$ мг/см², поэтому можно принять, что изменению максимальной энергии на $0,167 - 0,10 = 0,067$ МэВ отвечает приращение пробега $\Delta R = \frac{28 \cdot 0,067}{0,10} = 19$ мг/см². Таким образом, $R_{\max} = (14 + 19)$ мг/см² = 33 мг/см².

Рассчитаем R_{\max} по формуле (1.12):

$$R_{\max} = -0,11 + \sqrt{0,0121 + 27 \cdot 0,167^2} = -0,11 + 0,14 = 0,03 \text{ г/см}^2 = 30 \text{ мг/см}^2.$$

Как видно, результат, полученный с помощью графика, значительно (~ на 30%) отличается от более точных значений R_{\max} , найденных другими способами.

Оценить максимальный пробег β -частиц можно также путем измерения слоя половинного ослабления β -излучения. *Слоем половинного ослабления* β -излучения $d_{1/2}$ называют толщину поглотителя, снижающую вдвое начальное (за вычетом фона) число частиц. (На рис. 10, где показано определение величины $d_{1/2}$, кривые ослабления без вычитания фона и с вычетом фона на начальном участке совпадают.) Для β -частиц с $E_{\max} > 0,6$ МэВ ($R_{\max} > 0,22$ г/см²) величина $d_{1/2}$ связана с R_{\max} приближенным соотношением:

$$R_{\max} = 7,2d_{1/2}. \quad (1.16)$$

Значения $d_{1/2}$ в зависимости от максимальной энергии β -спектра приведены в табл. П.4.

Зная максимальный пробег β -излучения или слой половинного ослабления, можно идентифицировать неизвестный радионуклид, так как эти величины связаны с такой важной его характеристикой, как максимальная энергия β -спектра. Однако значения R_{\max} и $d_{1/2}$ могут быть определены достаточно точно и просто лишь для радионуклидов с простым β -распадом, не сопровождающимся испусканием γ -квантов.

Если β -распад сопровождается γ -излучением, то для определения максимального пробега применяются более сложные и трудоемкие методы. Путем исследования ослабления β -излучения вообще нельзя анализировать сложные схемы распада, включающие несколько групп β -частиц с близкими значениями максимальных энергий. По этим причинам методы, основанные на изучении ослабления, все реже применяются для идентификации β -излучателей, уступив место более точным методам ядерной спектроскопии.

Экспоненциальная формула для ослабления β -частиц. Массовый коэффициент ослабления. На среднем участке кривые ослабления β -частиц приблизительно следуют экспоненциальному закону (см. рис. 9). Форма начальных участков кривых зависит от расстояния между источником излучения и детектором ядерных частиц, а при относительно больших толщинах поглотителя наблюдается отклонение

от экспоненциальной зависимости, поскольку β -излучение имеет конечный пробег в веществе.

Экспоненциальная зависимость для ослабления β -излучения может быть записана в виде

$$I_l = I_0 e^{-\mu' l}, \quad (1.17)$$

где I_0 и I_l — число частиц, падающих на поглотитель и проходящих сквозь него (или число частиц, измеряемое детектором в единицу времени в отсутствие и при наличии поглотителя соответственно), l — толщина поглотителя, см; μ' — линейный коэффициент ослабления, см⁻¹. Значение коэффициента μ' зависит от максимальной энергии излучения и от свойств поглощающего материала (в первом приближении только от числа электронов n в единице объема поглотителя).

Пусть в качестве поглотителя используется простое вещество. Если ρ — плотность вещества; N_A — постоянная Авогадро, то число электронов в единице объема вещества с атомным номером Z и молярной массой атомов A равно $n = N_A \rho Z / A$. Положив, что $\mu' = kn$, где k — коэффициент пропорциональности, получим $\mu' = k(N_A \rho Z / A)$ или $\mu' / \rho = k N_A (Z / A)$. Отношение Z / A для различных веществ меняется в довольно узких пределах: для легких ядер $Z / A \approx 0,5$; для тяжелых — 0,4. Поэтому вместо μ' удобнее пользоваться величиной

$$\mu = \mu' / \rho, \quad (1.18)$$

которую называют *массовым коэффициентом ослабления* и выражают обычно в квадратных сантиметрах на грамм; для одного и того же β -излучателя, но различных поглощающих веществ значения массовых коэффициентов ослабления оказываются близкими.

Если используют массовые коэффициенты ослабления, то толщину поглотителя необходимо выражать в граммах на квадратный сантиметр, поскольку показатель степени в уравнении (1.17) должен быть безразмерным. Поэтому вводят величину d , г/см², равную

$$d = l \rho. \quad (1.19)$$

Максимальные пробеги тоже удобно выражать в граммах на квадратный сантиметр (таким способом выражения толщины поглотителя мы уже пользовались). Значения R_{\max} , г/см², в различных поглотителях близки: так, например, для воздуха они на 10—20% ниже, а для железа — на 10—20% выше, чем для алюминия. Благодаря этому поглощающую способность многих веществ можно характеризовать значением максимального пробега, определенным для алюминия.

Пример 4. Принимая, что максимальный пробег в алюминии β -частиц ³⁵S равен 30 мг/см² (см. пример 3), определим, какой слой воздуха L (в сантиметрах) необходим для поглощения этого излучения.

Приближенно можно считать, что пробег β -излучения ³⁵S в воздухе также составляет 30 мг/см². Плотность воздуха при нормальном давлении и температуре 20° С равна 1,2 мг/см³. Используя эти данные, на основании (1.19) находим:

$$L = \frac{30}{1,2} = 25 \text{ см.}$$

Заметим, что ^{35}S относится к числу радионуклидов с низкой энергией E_{\max} . Для β -излучателей со средними и высокими энергиями ($E_{\max} \geq 0,8$ МэВ) пробеги в воздухе могут достигать нескольких метров.

Подставив в показатель степени выражения (1.17) $l = d/\rho$ [см. формулу (1.19)] и $\mu' = \mu\rho$ [формула (1.18)], получим соотношение для расчета ослабления β -излучения в поглотителе толщиной d , г/см 2 .

$$I_d = I_0 e^{-\mu d}. \quad (1.20)$$

При толщинах поглотителя, не превышающих $0,3 R_{\max}$, экспоненциальный закон ослабления выполняется с точностью 10—15%, при $d > 0,3 R_{\max}$ наблюдаются систематические отклонения от экспоненциальности. Значения массовых коэффициентов ослабления β -излучения в алюминии для некоторых нуклидов приведены в табл. П.4. С точностью, достаточной для большинства практических задач, эти значения μ можно применять и для других материалов.

При расчете ослабления по формуле (1.20) удобно пользоваться таблицами экспоненциальной функции типа табл. П.2.

Если толщина поглотителя превышает $0,3 R_{\max}$, то для оценки доли проникающего излучения необходимо пользоваться эмпирическим графиком, который дает значение величины I_d/I_0 в зависимости от d/R_{\max} (рис. 12). Отношение d/R_{\max} выражает толщину поглотителя в долях максимального пробега R_{\max} β -излучения данной энергии. Вид этой кривой будет несколько изменяться в зависимости от относительного расположения источника β -частиц, поглотителя и прибора, регистрирующего ядерное излучение. Однако при решении многих прикладных задач подобные различия можно не принимать во внимание.

Пример 5. Рассчитаем, какая доля β -частиц, испускаемых ^{35}S , будет проникать через поглотитель толщиной 5 мг/см 2 и 20 мг/см 2 .

Максимальный пробег β -излучения ^{35}S , найденный с помощью табл. П.4 или формулы (1.12), составляет 30 мг/см 2 (см. пример 3). В первом случае отношение толщины поглотителя к максимальному пробегу равно $d/R_{\max} = 0,167 < 0,3$, поэтому для расчета I_d/I_0 можно воспользоваться формулой (1.20). Из табл. П.4 находим, что для $E_{\max} = 0,10$ МэВ $\mu = 385$ см 2 /г, а для $E_{\max} = 0,20$ МэВ $\mu = 177$ см 2 /г. Путем линейной интерполяции для максимальной энергии β -излучения ^{35}S , равной 0,167 МэВ, получим

$$\mu = 385 + \frac{0,167 - 0,10}{0,20 - 0,10} (177 - 385) = 246 \text{ см}^2/\text{г}.$$

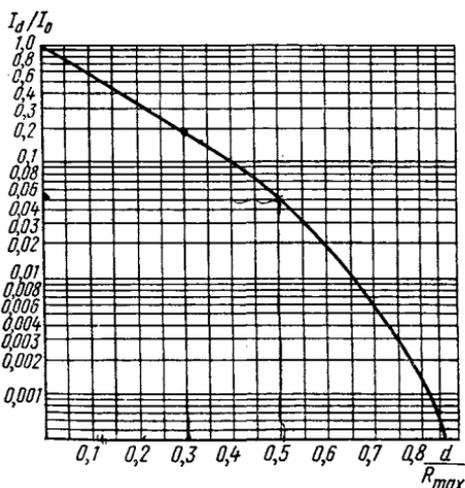


Рис. 12. График для определения степени ослабления β -излучения при значениях толщины поглотителя d , превышающих $0,3 R_{\max}$

Далее подсчитываем

$$\mu d = 246 \text{ см}^2/\text{г} \cdot 0,005 \text{ г}/\text{см}^2 = 1,230.$$

Пользуясь табл. П.2, находим, что значению $x = 1,23$ соответствует $e^{-x} = 0,292$. Таким образом,

$$I_d/I_0 = e^{-\mu d} = 0,292 \approx 0,29.$$

Во втором случае $d/R_{\max} = 0,67 > 0,3$, поэтому формула (1.20) неприменима. Из графика (см. рис. 12) находим, что относительной толщине поглотителя 0,67 соответствует доля излучения, проникающего через поглотитель, $I_d/I_0 = 0,01$.

Из экспоненциального закона ослабления (1.20) можно вывести связь между слоем половинного ослабления и коэффициентом ослабления. Если $d = d_{1/2}$, то

$$I_{d_{1/2}}/I_0 = 1/2 = e^{-\mu d_{1/2}},$$

отсюда

$$\mu d_{1/2} = \ln 2 = 0,693. \quad (1.21)$$

Комбинируя (1.16) и (1.21), получим еще одно соотношение, которое приближенно выполняется для β -излучения с $R_{\max} > 0,22 \text{ г}/\text{см}^2$ ($E_{\max} > 0,6 \text{ МэВ}$):

$$\mu = 5/R_{\max}. \quad (1.22)$$

Пример 6. Максимальная энергия β -частиц, испускаемых ^{91}Y , равна 1,55 МэВ. Рассчитаем долю β -частиц, проходящих через поглотитель толщиной 5 мг/см².

Сначала определим максимальный пробег β -излучения ^{91}Y . Так как для ^{91}Y $E_{\max} > 0,6 \text{ МэВ}$, для расчета R_{\max} воспользуемся формулой (1.14):

$$R_{\max} = 0,542 \cdot 1,55 - 0,133 = 0,707 \text{ г}/\text{см}^2.$$

Легко видеть, что $d/R_{\max} = 0,007 \ll 0,3$, и поэтому для расчета ослабления следует использовать формулу (1.20). (Воспользоваться графиком, данным на рис. 12, не представляется возможным из-за слишком малого отношения d/R_{\max} .)

Подставляя $R_{\max} = 0,707 \text{ г}/\text{см}^2$ в (1.22), найдем приближенное значение массового коэффициента ослабления для ^{91}Y :

$$\mu = \frac{5}{0,707} = 7,1 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Это число близко к значению $\mu = 6,8$, которое можно было бы получить путем интерполяции данных, приведенных в табл. П.4.

Далее имеем $\mu d = 7,1 \text{ см}^2/\text{г} \cdot 0,005 \text{ г}/\text{см}^2 = 0,036$. Из табл. П.2 следует, что при $x = 0,03$ значение $e^{-x} = 0,970$, а при $x = 0,04$ значение $e^{-x} = 0,961$. Интерполируя, находим

$$e^{-0,036} = 0,970 + \frac{0,036 - 0,03}{0,04 - 0,03} (0,961 - 0,970) = 0,965 \approx 0,96.$$

Из сравнения полученного результата с результатом, найденным в примере 5, видно, что β -излучение с высокими (и средними) максимальными энергиями в гораздо меньшей степени ослабляется поглотителем равной толщины, чем β -излучение с низкой максимальной энергией.

4. Ослабление γ -излучения

Потеря энергии γ -квантами. Образование непосредственно ионизирующего излучения. Механизм взаимодействия γ -квантов с веществом имеет иной характер, чем механизм взаимодействия заряженных частиц. К потере энергии γ -излучением приводят различные процессы: фотоэффект, комптоновское рассеяние и образование пар электрон — позитрон.

Фотоэффект заключается в том, что γ -квант, взаимодействуя с атомом или молекулой, выбивает из них электрон (называемый обычно фотоэлектроном). При этом γ -квант полностью поглощается, вся его энергия передается электрону. В результате электрон приобретает кинетическую энергию, равную энергии фотона за вычетом энергии связи электрона в атоме (рис. 13, а).

Процесс **комптоновского рассеяния** состоит в том, что фотон передает лишь часть своей энергии электрону (так называемому комптон-электрону), а вместо первичного γ -кванта появляется рассеянный γ -квант с меньшей энергией (рис. 13, б). Если энергия первичных γ -квантов превышает 1 МэВ, то максимальная энергия комптон-электронов не более чем на 20% отличается от энергии первичного γ -излучения.

При взаимодействии γ -излучения с силовым полем атомных ядер возможно возникновение **электрон-позитронных пар** (рис. 13, в). Этот процесс наблюдается лишь для фотонов с энергией не менее 1,02 МэВ (такова энергия, эквивалентная массе покоя пары электрон — позитрон).

Возникновение пары электрон—позитрон приводит (как и фотоэффект) к полному поглощению энергии γ -кван-

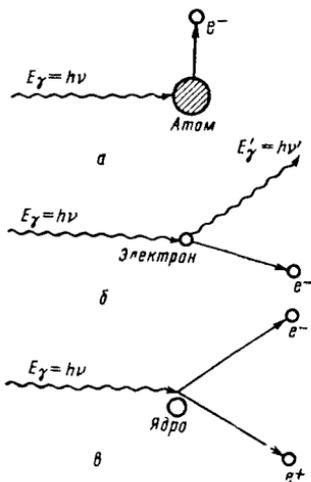


Рис. 13. Взаимодействие γ -излучения с веществом: а — фотоэффект; б — комптоновское рассеяние; в — образование электрон-позитронной пары

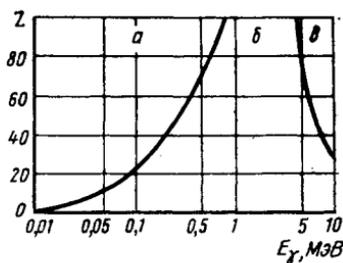


Рис. 14. График, иллюстрирующий относительную роль различных процессов поглощения γ -квантов:

а — область преобладания фотоэффекта; б — область преобладания комптон-эффекта; в — область преобладания эффекта образования пар

та. Однако позитроны, замедляясь веществом, взаимодействуют с электронами среды, давая аннигиляционное γ -излучение (см. с. 12).

Относительный вклад каждого из трех рассмотренных процессов в ослабление γ -излучения изменяется в зависимости от энергии γ -квантов и атомного номера вещества поглотителя. Вероятность фотоэлектрического поглощения резко уменьшается с ростом энергии γ -квантов; вероятность комптоновского рассеяния тоже падает, но несколько медленнее, а вероятность образования пар растет с повышением энергии, начиная с 1,02 МэВ. С ростом атомного номера Z вещества поглотителя фотоэффект возрастает пропорционально Z^4 , комптон-эффект — пропорционально Z , а эффект образования пар — пропорционально Z^2 . На рис. 14 показаны области энергии γ -квантов, в которых преобладает тот или иной процесс поглощения фотонов. В точках левой кривой вероятность комптон-эффекта и фотоэффекта одинакова; в точках правой кривой вероятность комптон-эффекта равна вероятности образования пар. Таким образом, фотоэлектрическое поглощение оказывается основным видом взаимодействия при прохождении γ -квантов малой энергии через вещество, состоящее из атомов с большим Z . При прохождении γ -излучения любой энергии через вещество, содержащее атомы с малыми Z , основным процессом ослабления будет комптоновское рассеяние. Коэффициент образования пар составляет значительную долю в суммарном коэффициенте ослабления для γ -излучения высокой энергии и поглощающих веществ с высоким Z .

Число заряженных частиц (электронов, позитронов и положительно заряженных ионов), непосредственно образующихся при ослаблении γ -излучения веществом в результате трех указанных процессов, крайне мало. Ионизирующее действие γ -излучения связано с тем, что на ионизацию среды расходуется кинетическая энергия фотоэлектронов, комптон-электронов, а также электронов и позитронов, возникающих в результате образования пар. Линейная ионизация, создаваемая γ -квантами, приблизительно в $5 \cdot 10^4$ раз меньше линейной ионизации от α -частиц и в 50 раз меньше линейной ионизации от β -частиц такой же энергии; соответственно и проникающая способность γ -излучения будет выше.

Экспоненциальный закон ослабления γ -излучения. Потеря энергии при прохождении параллельного пучка γ -квантов через вещество происходит в соответствии с экспоненциальным законом. Изменение числа γ -квантов в зависимости от толщины поглощающего материала также подчиняется экспоненциальной зависимости. Если обозначить соответственно через I_0 и I числа γ -квантов, падающих на поглотитель толщиной l , см (или d , г/см²), и проходящих через него, то

$$I = I_0 e^{-\mu' l} \quad (1.23)$$

или

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (1.24)$$

где μ'_γ , см⁻¹, — линейный, а μ_γ , см²/г, — массовый коэффициенты ослабления γ -излучения, причем по аналогии с (1.18)

$$\mu_\gamma = \mu'_\gamma / \rho. \quad (1.25)$$

Коэффициент ослабления представляет собой сумму коэффициентов фотоэлектрического поглощения τ , комптоновского рассеяния σ и образования пар κ . Например, для линейного коэффициента ослабления можно записать:

$$\mu'_\gamma = \tau' + \sigma' + \kappa'. \quad (1.26)$$

Зависимость этих коэффициентов от энергии γ -излучения для поглотителя из свинца показана на рис. 15. Значения μ'_γ в зависимости E_γ для поглотителей из свинца и алюминия приведены в табл. П.5.

В полном коэффициенте ослабления γ -излучения можно выделить часть, которая связана с вероятностью преобразования энергии фотонов в кинетическую энергию заряженных частиц (так называемый коэффициент истинного поглощения или электронного преобразования μ_e), и часть, связанную с вероятностью преобразования первичного γ -излучения во вторичное квантовое излучения μ_k . Таким образом, например, для линейного коэффициента ослабления можно записать:

$$\mu'_\gamma = \mu'_e + \mu'_k. \quad (1.27)$$

Коэффициентами истинного поглощения пользуются при расчете доз, создаваемых источниками γ -излучения.

Кривая ослабления γ -излучения в линейных координатах показана на рис. 16. Конечного пробега в веществе для γ -излучения не существует, поэтому проникающую способность γ -излучения характеризуют толщиной слоя половинного ослабления ($l_{1/2}$ или $d_{1/2}$) или связанным с ней значением коэффициента ослабления:

$$\mu'_\gamma = 0,693/l_{1/2}. \quad (1.28)$$

Изучая ослабление γ -квантов в зависимости от толщины поглотителя (например, свинца), можно оценить энергию γ -излучения. Источник γ -излучения заключается в свинцовый блок с узким каналом, что позволяет выделить параллельный пучок γ -квантов. Между источником и детектором, регистрирующим γ -излучение, помещают пластинки из свинца и записывают показания прибора при различных толщинах поглощающего слоя. Результаты (за вычетом фона) наносят

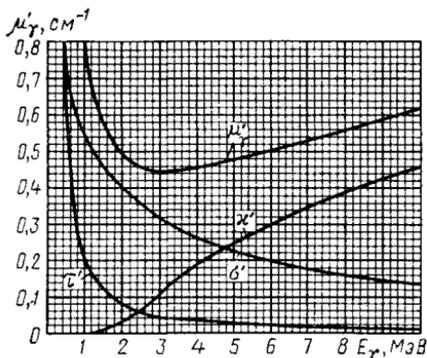


Рис. 15. Зависимость линейных коэффициентов ослабления γ -излучения в свинце μ'_γ от энергии γ -излучения

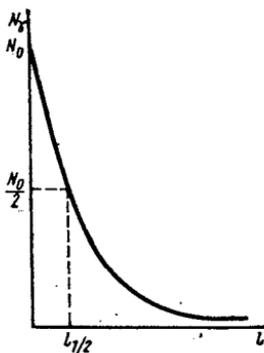


Рис. 16. Кривая ослабления γ -излучения в линейном масштабе:

N_γ — число γ -квантов, проходящих через поглотитель толщиной l ; $l_{1/2}$ — слой половинного ослабления γ -излучения

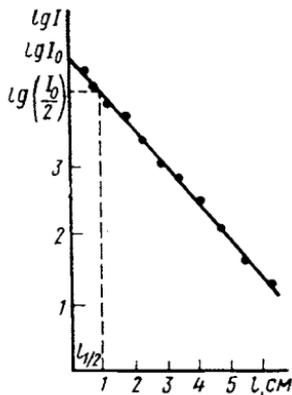


Рис. 17. График ослабления γ -излучения в полулогарифмических координатах:

l — толщина поглотителя; $\lg I$ — логарифм показаний прибора за вычетом фона

на график в полулогарифмическом масштабе (рис. 17), определяют слой половинного ослабления и рассчитывают μ'_γ по формуле (1.28). С помощью графика, приведенного на рис. 15, или табл. П.5, находят энергию E_γ , соответствующую полученному значению μ'_γ .

Заметим, что анализ кривых ослабления не позволяет выявить близкие по энергиям γ -компоненты сложной схемы распада. Поэтому в настоящее время для идентификации радионуклидов по γ -излучению используется не метод ослабления, а более точные методы сцинтилляционной γ -спектрометрии (см. гл. II).

Пример 7. Из начального участка кривой ослабления в свинце найдено, что слой половинного ослабления γ -квантов $l_{1/2}$ составляет 1,0 см. Определим энергию γ -излучения и рассчитаем, какой слой железа необходим для 10-кратного ослабления этого излучения.

Подставляя в (1.28) $l_{1/2} = 1,0$ см, получаем $\mu'_\gamma = 0,693$ см $^{-1}$. Из графика зависимости μ'_γ в свинце от энергии γ -квантов (см. рис. 15) находим $E_\gamma = 1,2$ МэВ.

Значение μ'_γ в железе оценим следующим образом. Массовый коэффициент ослабления для железа ($Z = 26$) должен мало отличаться от массового коэффициента для алюминия ($Z = 13$). Из табл. П.5 находим линейный коэффициент ослабления γ -квантов с энергией 1,2 МэВ в алюминии: $\mu'_\gamma = 0,152$ см $^{-1}$. Так как плотность алюминия $\rho_{Al} = 2,7$ г/см 3 , то $\mu_\gamma = 0,152/2,7 = 0,056$ см 2 /г.

Подставляя в (1.25) плотность железа $\rho_{Fe} = 7,9$ г/см 3 , получим: $\mu'_\gamma(Fe) = 0,056 \cdot 7,9 = 0,44$ см $^{-1}$.

Затем определим слой железа, ослабляющий γ -кванты с $E_\gamma = 1,2$ МэВ в 10 раз. Согласно формуле (1.23) можно записать: $0,1 = e^{-0,44l}$. Воспользовавшись таблицей функции e^{-x} (табл. П.2), находим, что значению $e^{-x} = 0,100$ отвечает значение аргумента $x = 2,3$. Таким образом, $0,44l = 2,3$ и $l = 2,3/0,44 = 5,2$ см.

1. Основной закон распада

За счет процессов распада или накопления число радиоактивных ядер непрерывно изменяется, что необходимо учитывать на различных этапах работы с радионуклидами. Зная законы радиоактивного распада и накопления, можно рассчитать число ядер, распадающихся (накапливающихся) в течение выбранного промежутка времени. Следует иметь в виду, что эти законы носят вероятностный характер, т. е. они справедливы для совокупности большого числа ядер. Для отдельного ядра нельзя заранее предсказать, в какой момент времени оно распадется; акт распада наступает независимо от того, сколько времени ядро просуществовало. Иными словами, радиоактивное ядро не имеет «возраста».

Для совокупности большего числа ядер число актов распада в единицу времени (*скорость распада*) прямо пропорционально наличному числу ядер. Это так называемый *основной закон радиоактивного распада*, который в дифференциальной форме записывают следующим образом:

$$-dN/dt = \lambda N, \quad (1.29)$$

где N — число имеющихся радиоактивных ядер; λ — константа, характеризующая неустойчивость ядер данного радионуклида и называемая *постоянной распада* или *радиоактивной постоянной*; $-dN/dt$ — скорость распада. (Знак минус указывает на уменьшение числа ядер во времени.) Из уравнения (1.29) следует, что

$$\lambda = \frac{-dN/dt}{N} = \frac{-dN/N}{dt}, \quad (1.30)$$

т. е. постоянная распада λ численно равна доле ядер $-dN/N$, распадающихся в единицу времени; λ имеет размерность обратного времени и чаще всего выражается в с^{-1} . На значение радиоактивной постоянной не влияют внешние условия. Изменение в доступных нам пределах температуры, давления, электрических и магнитных полей практически не сказывается на радиоактивной постоянной, за исключением распада, связанного с захватом орбитального электрона (см. с. 13).

Если нужно установить число радиоактивных ядер, оставшихся по истечении времени t , то пользуются интегральной формой основного закона распада. Ее можно получить, проинтегрировав выражение (1.29) при условии, что в начальный момент времени $t = 0$ число ядер составляло N_0 . В результате находим

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (1.31)$$

где N_t — число ядер радионуклида в момент времени t . Кривая, показывающая уменьшение числа радиоактивных ядер во времени, приведена на рис. 18.

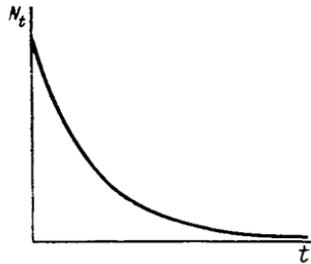


Рис. 18. Уменьшение числа радиоактивных ядер N_t во времени

Пример 8. Определим радиоактивную постоянную нуклида ^{238}Pu , если в препарате $^{238}\text{Pu}_3\text{O}_8$ массой 3,16 мкг за 100 с происходит $6,78 \cdot 10^5$ распадов.

Для определения λ воспользуемся формулой (1.30). Согласно условиям задачи, скорость распада равна

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{6,78 \cdot 10^5}{100} = 6,78 \cdot 10^3 \text{ расп/с.}$$

Число ядер N данного нуклида ^A_ZX в препарате можно рассчитать по формуле

$$N = \frac{N_A m q}{100A} = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{m q}{100A}, \quad (1.32)$$

где N_A — постоянная Авогадро; m — содержание элемента ^A_ZX в препарате, г; q — массовая доля (в %) нуклида ^A_ZX в смеси изотопов элемента ^A_ZX ; A — молярная масса нуклида ^A_ZX . Так как молярная масса Pu_3O_8 равна 845 г, то

$$m = 3,16 \cdot 10^{-6} \frac{3 \cdot 239}{845} = 2,68 \cdot 10^{-6} \text{ г.}$$

Подставляя найденное значение m и $q = 100$ в (1.32), находим

$$N = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,68 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{100 \cdot 239} = 6,75 \cdot 10^{15}.$$

В итоге получаем

$$\lambda = \frac{6,78 \cdot 10^3}{6,75 \cdot 10^{15}} = 1,005 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}.$$

2. Абсолютная активность и единицы активности.

Регистрируемая активность

Скорость радиоактивного распада $-dN/dt$ называют *абсолютной радиоактивностью (абсолютной активностью) а* препарата:

$$a = -dN/dt = \lambda N. \quad (1.33)$$

Абсолютную активность выражают числом актов распада в секунду. Единицей СИ радиоактивности является *беккерель (Бк)*, соответствующий одному ядерному превращению в секунду (размерность беккереля с^{-1}). Рекомендуются к использованию также кратные единицы: 1 гигабеккерель (1ГБк) = 10^9 Бк; 1 мегабеккерель (1 МБк) = 10^6 Бк; 1 килобеккерель (1 кБк) = 10^3 Бк.

Уменьшение абсолютной активности во времени подчиняется основному закону распада. Действительно, умножая обе части равенства (1.31) на λ и принимая во внимание (1.33), получаем

$$a_t = a_0 e^{-\lambda t}, \quad (1.34)$$

где a_t и a_0 — соответственно абсолютные активности препарата в моменты времени $t = t$ и $t = 0$.

Пример 9. В 1910 г. Мария Кюри приготовила препарат радия-226 массой 1 г. Рассчитаем, какова будет в 2000 г абсолютная активность этого препарата, если постоянная распада ^{226}Ra равна $1,38 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$.

Сначала найдем абсолютную активность 1 г радия-226, пользуясь формулами (1.32) и (1.33):

$$a_0 = \lambda N = 1,38 \cdot 10^{-11} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{226} = 3,66 \cdot 10^{10} \text{ Бк.}$$

(Исторически в качестве единицы радиоактивности первоначально была принята активность, близкая к активности 1 г радия. Такая единица, получившая название кюри, Ки, соответствовала $3,7000 \cdot 10^{10}$ Бк. Использовались и дольные единицы: 1 милликюри, 1 мКи = $3,7 \cdot 10^7$ Бк и 1 микрокюри, 1 мкКи = $3,7 \cdot 10^4$ Бк.)

Для определения активности препарата радия в 2000 г ($t = 90$ лет) используем формулу (1.34). Рассчитаем значение

$$x = \lambda t = 1,38 \cdot 10^{-11} \cdot 90 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 = 0,04.$$

С помощью табл. П.2 получаем $e^{-x} = 0,961$. В итоге находим

$$a_t = 3,66 \cdot 10^{10} \cdot 0,961 = 3,49 \cdot 10^{10} \text{ Бк} = 34,9 \text{ ГБк.}$$

В практической работе абсолютная активность препаратов, как правило, не определяется непосредственно. Измерительные приборы обычно дают величину, пропорциональную a ; эту величину называют *регистрируемой активностью I*. Таким образом,

$$I = \varphi a, \quad (1.35)$$

где φ — коэффициент пропорциональности, который мы будем называть коэффициентом регистрации. Регистрируемая активность I выражается, например, числом электрических импульсов, отмечающих попадание в регистрирующий прибор ядерных частиц или квантов в единицу времени (имп/с или имп/мин). Подробнее о коэффициенте регистрации φ и об определении регистрируемой активности написано в гл. II.

Исходя из формул (1.34) и (1.35) можно показать, что при тождественных условиях регистрации излучения изменение регистрируемой активности во времени также следует основному закону распада:

$$I_t = I_0 e^{-\lambda t} \quad (1.36)$$

где I_t и I_0 — значения регистрируемой активности в моменты времени $t = t$ и $t = 0$.

Как уже было сказано, в методе радиоактивных индикаторов применяют вещества, содержащие радиоактивные атомы. Такие вещества называют *радиоактивными веществами*. Понятие «радиоактивное вещество» охватывает и элементы, все естественные изотопы которых радиоактивны, и радиоактивные изотопы (радионуклиды) в химически не связанном виде или в соединениях, и вещества, в которых радиоактивный изотоп содержится в виде примеси к нерадиоактивным изотопам. Важными характеристиками радиоактивных веществ являются удельная и объемная активность.

Удельной активностью радиоактивного образца называют величину, определяемую отношением абсолютной или регистрируемой активности к массе образца. Удельную активность выражают в бекке-

рель на грамм (Бк/г) или импульс в секунду на грамм [имп/(с·г)]. *Объемной активностью* называют величину, определяемую отношением абсолютной или регистрируемой активности образца к его объему. Объемную активность выражают в Бк/мл или имп/(с·мл). Естественно, что изменение удельной и объемной активности во времени описывается формулами (1.34) или (1.36).

3. Период полураспада и средняя продолжительность жизни

Кроме радиоактивной постоянной устойчивость радионуклида можно характеризовать также с помощью периода полураспада и средней продолжительности жизни.

Периодом полураспада $T_{1/2}$ называют промежуток времени, в течение которого распадается половина наличного числа ядер данного радионуклида. Абсолютная активность a и регистрируемая активность I за время, равное периоду полураспада, уменьшается вдвое:

$$N_{T_{1/2}} / N_0 = a_{T_{1/2}} / a_0 = I_{T_{1/2}} / I_0 = 1/2 = e^{-\lambda T_{1/2}}. \quad (1.37)$$

Отсюда следует, что

$$\lambda T_{1/2} = \ln 2 = 0,693. \quad (1.38)$$

При расчетах часто целесообразно пользоваться формой основного закона распада, в которой время выражено в долях периода полураспада $\vartheta = t/T_{1/2}$. Так как $t = \vartheta T_{1/2}$, то, учитывая (1.31), (1.34), (1.36) и (1.38), получим

$$N_t / N_0 = a_t / a_0 = I_t / I_0 = 1/e^{\lambda \vartheta T_{1/2}} = 1/e^{\vartheta / \ln 2} = 1/2^{\vartheta}. \quad (1.39)$$

Численные значения функции $1/2^{\vartheta}$ в зависимости от $\vartheta = t/T_{1/2}$ приведены в табл. П.3.

Пример 10. Препарат ^{32}P содержит примесь ^{35}S . Активность ^{35}S в препарате составляет 1% от общей активности. Определим, какую долю от общей активности будет составлять активность ^{35}S через 45 сут.

Будем обозначать величины, относящиеся к ^{32}P и ^{35}S , индексами «1» и «2» соответственно. Из табл. П.1 находим периоды полураспада ^{32}P и ^{35}S , равные $T_{1/2(1)} = 14,5$ и $T_{1/2(2)} = 87$ сут. Рассчитываем:

$$\frac{t}{T_{1/2(1)}} = \frac{45}{14,5} \approx 3,10; \quad \frac{t}{T_{1/2(2)}} = \frac{45}{87} \approx 0,52.$$

Путем интерполяции данных, приведенных в табл. П.3, находим:

$$e^{-\lambda_1 t} = \frac{a_{1,t}}{a_{1,0}} = 0,125 + \frac{3,10 - 3,00}{3,20 - 3,00} (0,109 - 0,125) = 0,117;$$

$$e^{-\lambda_2 t} = \frac{a_{2,t}}{a_{2,0}} = 0,707 + \frac{0,52 - 0,50}{0,55 - 0,50} (0,683 - 0,707) = 0,697.$$

Такие же значения $e^{-\lambda t}$ можно получить с помощью табл. П.2 для $x = \lambda t = 0,693 \frac{t}{T_{1/2}}$. Обозначим общую активность препарата в момент времени $t = 0$

через a . Тогда начальную активность ^{32}P можно принять равной $a_{1,0} = 0,99 a$, а $^{35}\text{S} - a_{2,0} = 0,01 a$. По истечении 45 сут активности фосфора и серы соответственно будут равны:

$$a_{1,t} = 0,117 \cdot 0,99a = 0,116a \text{ и } a_{2,t} = 0,697 \cdot 0,01a = 0,007a.$$

Общая активность препарата в момент времени $t = 45$ сут составит

$$a_{1,t} + a_{2,t} = 0,116a + 0,007a = 0,123a.$$

Таким образом, доля активности ^{35}S в препарате станет равна:

$$\frac{a_{2,t}}{a_{1,t} + a_{2,t}} = \frac{0,007a}{0,123a} = 0,06.$$

Доля активности ^{35}S возросла с 1 до 6%, что обусловлено соотношением периодов полураспада радионуклидов.

Средняя продолжительность жизни ядер радионуклида $\tau_{\text{ср}}$ определяется как отношение суммы времен существования всех ядер данного нуклида к числу ядер. Можно показать, что средняя продолжительность жизни равна

$$\tau_{\text{ср}} = 1/\lambda. \quad (1.40)$$

Средней продолжительностью жизни пользуются, например, при вычислении дозы, поглощенной за время полного распада данного количества нуклида, или при оценке суммарного теплового эффекта за период существования нуклида.

Пример 11. 1 мг ^{210}Po за счет α -распада выделяет $q_{\text{T}} = 1,42$ Дж/с теплоты. Рассчитаем, какое количество теплоты Q_{T} выделится за время полного распада 1 мг ^{210}Po . Постоянную распада полония-210 примем равной $\lambda = 5,8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$.
Общее количество теплоты равно

$$Q_{\text{T}} = q_{\text{T}} \tau_{\text{ср}} = \frac{q_{\text{T}}}{\lambda} = \frac{1,42}{5,8 \cdot 10^{-7}} = 2,45 \cdot 10^6 \text{ Дж} = 2,45 \text{ МДж}.$$

4. Определение периода полураспада (постоянной распада)

Определение периода полураспада долгоживущего радионуклида.

Если период полураспада настолько велик, что за время исследования активность препарата практически не меняется, то для нахождения постоянной распада [и связанного с ней по формуле (1.38) периода полураспада] используют дифференциальную форму основного закона распада (1.33).

Пусть абсолютная активность препарата, содержащего m г исследуемого нуклида, составляет a . Тогда постоянная распада

$$\lambda = \frac{a}{N} = \frac{aA}{N_A m} = \frac{aA}{6,02 \cdot 10^{23} m}, \quad (1.41)$$

где A — молярная масса радионуклида; N_A — постоянная Авогадро.

Пример 12. Радиоактивный препарат содержит 20 мкг ^{239}Pu . Абсолютная активность препарата a равна 46 кБк = $4,6 \cdot 10^4$ Бк. Определим период полураспада ^{239}Pu .

Комбинируя формулы (1.41) и (1.38), получим выражение для расчета периода полураспада $T_{1/2}$ долгоживущего нуклида:

$$T_{1/2} = \frac{0,693 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} m}{aA}, \quad (1.42)$$

с помощью которого находим

$$T_{1/2} = \frac{0,693 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 20 \cdot 10^{-6}}{4,6 \cdot 10^4 \cdot 239} = 7,60 \cdot 10^{11} \text{ с,}$$

или, выражая период полураспада в годах,

$$T_{1/2} = \frac{7,60 \cdot 10^{11}}{3600 \cdot 24 \cdot 365} = 24100 \text{ лет.}$$

Определение периода полураспада короткоживущего радионуклида.

Методы, описанные здесь, применяются для определения периодов полураспада, лежащих в интервале от нескольких минут до нескольких месяцев или даже лет. В этих методах используется интегральная форма основного закона радиоактивного распада (1.34) и (1.36).

На практике поступают следующим образом. В строго постоянных условиях через некоторые промежутки времени определяют регистрируемую активность препарата I . Измерения продолжают до тех пор, пока активность не уменьшится по крайней мере в 2 раза. При обработке результатов экспериментальные данные представляют в полулогарифмических координатах, откладывая по оси абсцисс время t , прошедшее с момента начала измерений, а по оси ординат — логарифм регистрируемой активности $\lg I$ (целесообразно применять полулогарифмическую бумагу).

Если в исследуемом препарате присутствует только один радионуклид, то график зависимости $\lg I$ от t будет представлять собой прямую линию. Действительно, логарифмируя уравнение (1.36), имеем:

$$\lg I_t = \lg I_0 - 0,4343 \lambda t. \quad (1.43)$$

Пример графика зависимости $\lg I$ от t для ^{56}Mn дан на рис. 19. Для того чтобы по графику определить период полураспада, надо отложить на оси ординат отрезок, численно равный $\lg 2$, и найти на оси абсцисс отрезок, соответствующий $T_{1/2}$. Постоянную распада

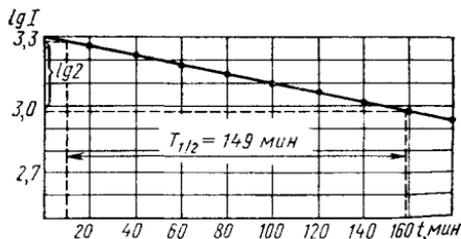


Рис. 19. График распада ^{56}Mn в полулогарифмических координатах:

I — регистрируемая активность; $T_{1/2}$ — период полураспада

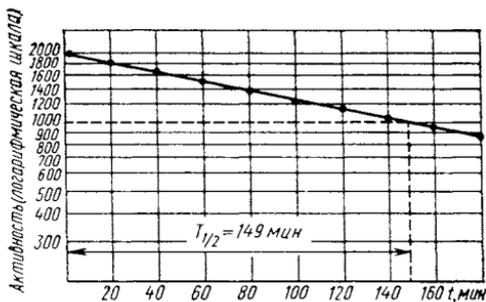


Рис. 20. Данные, характеризующие распад радионуклида ^{56}Mn , нанесенные на полулогарифмическую бумагу

можно определить графически через тангенс угла наклона полулогарифмической прямой к оси абсцисс. Чтобы при обработке данных избежать субъективных ошибок, связанных с визуальным проведением прямой через экспериментальные точки, необходимо пользоваться методом наименьших квадратов.

Пример 13. При определении периода полураспада ^{56}Mn получены результаты, приведенные в табл. 1. Найдем по этим данным значение $T_{1/2}$.

Если в нашем распоряжении имеется полулогарифмическая бумага, то достаточно нанести значения регистрируемых активностей (логарифмическая ось), в зависимости от времени (линейная ось), как показано на рис. 20. Через полученные точки проводим прямую. Находим с помощью графика время, по истечении которого регистрируемая активность снижается в 2 раза (с 2000 до 1000 имп/мин). Это время равно 149 мин, что близко к табличному значению периода полураспада ^{56}Mn (155 мин).

При отсутствии полулогарифмической бумаги берут логарифмы значений регистрируемой активности и наносят их на обычную миллиметровую бумагу в зависимости от времени. Получают график, подобный показанному на рис. 19. Находят на графике отрезок, ординаты начала и конца которого разнятся между собой на 0,3010 (lg 2), и проектируют этот отрезок на ось абсцисс, определяя тем самым период полураспада $T_{1/2}$.

Т а б л и ц а 1. Данные, характеризующие изменение регистрируемой активности препарата ^{56}Mn во времени

Время, прошедшее от начала измерений, t , мин	Регистрируемая активность (отсчеты прибора в минуту) I	Логарифм регистрируемой активности $\lg I$	Время, прошедшее от начала измерений, t , мин	Регистрируемая активность (отсчеты прибора в минуту) I	Логарифм регистрируемой активности $\lg I$
1	2003	3,302	100	1216	3,085
20	1805	3,256	120	1148	3,060
40	1650	3,217	140	1047	3,010
60	1531	3,185	160	958	2,981
80	1417	3,151	180	860	2,934

Определение периодов полураспада смеси нескольких радионуклидов, распадающихся независимо друг от друга. Изменение во времени

регистрируемой активности препарата, содержащего такие нуклиды, описывается суммой соответствующих экспоненциальных функций. В случае двух нуклидов (обозначим их индексами 1 и 2) имеем:

$$I_t = I_{1,t} + I_{2,t} = I_{1,0} e^{-\lambda_1 t} + I_{2,0} e^{-\lambda_2 t}. \quad (1.44)$$

Характер зависимости $\lg I$ от t для двух нуклидов со значительно различающимися постоянными распада показан на рис. 21. С течением времени относительный вклад короткоживущего нуклида в суммарную активность будет уменьшаться, и через достаточно большой промежуток времени кривая зависимости $\lg I$ от t будет отражать изменение активности со временем только для долгоживущего компонента. Этот участок полулогарифмической кривой будет прямолинейен, и по нему можно определить период полураспада долгоживущего компонента, как это описано в примере 13.

Далее находят вклад активности короткоживущего нуклида в общую регистрируемую активность. Для этого экстраполируют линейный участок кривой, соответствующий изменению активности долгоживущего нуклида, до пересечения с осью ординат. Определяют с помощью экстраполированного участка прямой значения регистрируемой активности долгоживущего нуклида $I_{2,t}$ и находят разности

$$I_{1,t} = I_t - I_{2,t}, \quad (1.45)$$

соответствующие регистрируемой активности короткоживущего нуклида. Наносят значения $I_{1,t}$ на график в полулогарифмическом масштабе и по полученной прямой находят период полураспада короткоживущего нуклида.

Подобный графический анализ кривой распада возможен лишь в тех случаях, когда в образце присутствует не больше трех радионуклидов. При большем числе радионуклидов в смеси надежность определения их периодов полураспада резко снижается.

Пример 14. При измерениях активности препарата, содержащего два радионуклида, получены результаты, приведенные в табл. 2. Найдено по этим данным значения периодов полураспада обоих радионуклидов.

Обозначим индексом 1 короткоживущий нуклид, а индексом 2 — долгоживущий. Определение периодов полураспада $T_{1/2(1)}$ и $T_{1/2(2)}$ складывается из нескольких этапов, результаты каждого из которых приведены в соответствующих столбцах табл. 2 и показаны на рис. 21.

Находим сначала значения $\lg I_t$ (см. столбец 3 табл. 2). По полученным данным строим кривую в координатах $\lg I_t - t$ (кривая *a*, рис. 21). Прямолинейный участок кривой *a*, соответствующий большим значениям t , экстраполируем до пересечения с осью ординат (прямая *б* на рис. 21).

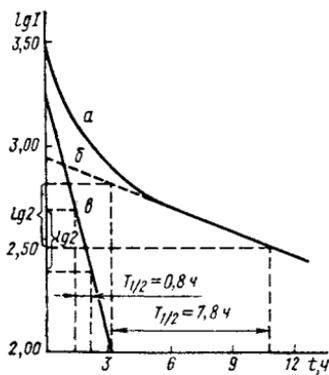


Рис. 21. График распада двух независимо распадающихся радионуклидов в полулогарифмических координатах:

a — сложная кривая распада;
б — прямая, характеризующая распад долгоживущего нуклида;
в — прямая, характеризующая распад короткоживущего нуклида

По прямой b для тех моментов времени t , в которые проводились измерения суммарной регистрируемой активности препарата, находим значения $\lg I_{2,t}$ и вносим их в столбец 4 таблицы. Пользуясь таблицей антилогарифмов, определяем соответствующие значения $I_{2,t}$ и записываем их в столбце 5. Вычисляем значения регистрируемых активностей короткоживущего нуклида как разности $I_{1,t} = I_t - I_{2,t}$ и записываем их в столбце 6. Находим значения $\lg I_{1,t}$ (столбец 7) и строим прямую (рис. 21, θ) изменения $\lg I_{1,t}$ со временем.

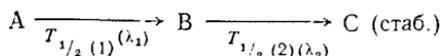
С помощью прямых b и θ определяем периоды полураспада $T_{1/2(2)} = 7,8$ ч и $T_{1/2(1)} = 0,8$ ч, как это было описано в примере 13.

Т а б л и ц а 2. Данные, характеризующие изменение регистрируемой активности препарата, содержащего 2 радионуклида, во времени

Время t , прошедшее от начала измерений, ч	Регистрируемая активность I_t (отсчеты прибора в мин)	$\lg I_t$	$\lg I_{2,t}$	$I_{2,t}$	$I_{1,t} = I_t - I_{2,t}$	$\lg I_{1,t}$
1	2	3	4	5	6	7
0	2790	3,446	2,920	823	1958	3,292
1	1682	3,226	2,882	762	920	2,964
2	1025	3,011	2,844	698	327	2,514
3	778	2,891	2,804	637	141	2,149
4	637	2,804	2,766	583	54	1,732
5	554	2,744	2,726	532	22	1,342
6	486	2,687	—	—	—	—
7	448	2,651	—	—	—	—
8	402	2,604	—	—	—	—
9	363	2,560	—	—	—	—
10	338	2,529	—	—	—	—
11	322	2,508	—	—	—	—
12	272	2,435	—	—	—	—
13	270	2,431	—	—	—	—
14	243	2,386	—	—	—	—
15	214	2,330	—	—	—	—

5. Накопление радионуклида

Дочерние ядра, образующиеся в результате распада какого-либо материнского нуклида, могут быть также радиоактивными. Рассмотрим простейший случай — процесс изменения числа радиоактивных ядер нуклида В, образующегося при радиоактивном распаде нуклида А:



Обозначим числа ядер нуклидов А и В через N_1 и N_2 соответственно. Число ядер нуклида В непрерывно пополняется за счет распада материнского нуклида со скоростью $\lambda_1 N_1$ и уменьшается в результате собственного распада со скоростью $\lambda_2 N_2$. В общем виде скорость изменения числа ядер дочернего нуклида выражается уравнением

$$dN_2/dt = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_{1,0} e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_2. \quad (1.46)$$

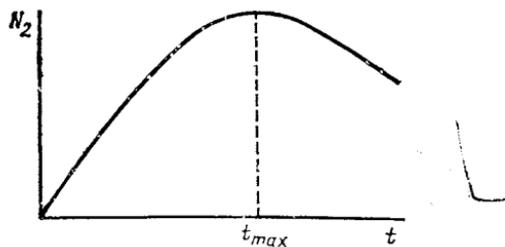


Рис. 22. Изменение числа ядер дочернего нуклида N_2 в препарате, содержащем первоначально очищенный материнский нуклид (общий случай)

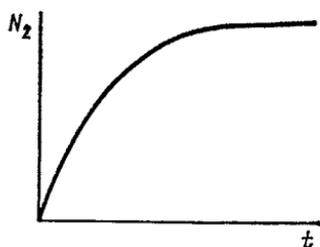


Рис. 23. Изменение числа ядер дочернего нуклида N_2 при постоянной скорости его образования

Решение дифференциального уравнения (1.46) приводит к выражению, позволяющему рассчитать число атомов дочернего нуклида в любой момент времени:

$$N_2 = N_{1,0} \lambda_1 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right] + N_{2,0} e^{-\lambda_2 t}, \quad (1.47)$$

где $N_{1,0}$ и $N_{2,0}$ — соответственно числа ядер нуклидов А и В в момент времени $t = 0$. В ряде частных случаев выражение (1.47) можно упростить. Рассмотрим эти случаи.

Первый случай. Допустим, что $N_{2,0} = 0$, т. е. материнский нуклид каким-либо методом полностью очищен от дочернего. Например, ^{226}Ra можно освободить от образующейся эманации простым продуванием воздуха через растворы его солей, ^{140}La можно отделить от ^{140}Ba экстракцией или ионным обменом. При этом условии изменение во времени числа ядер дочернего нуклида в образце, содержащем материнский нуклид, описывается выражением

$$N_2 = \frac{N_{1,0} \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}). \quad (1.48)$$

Эта функция (рис. 22) имеет максимум, так как обращается в нуль при $t = 0$ и при $t = \infty$. Время t_{\max} , соответствующее этому максимуму, будет отвечать моменту накопления максимального количества нуклида В. Для того чтобы определить t_{\max} , следует найти первую производную функции (1.48) и приравнять ее нулю. В итоге получим:

$$t_{\max} = \frac{2,303}{\lambda_2 - \lambda_1} \lg \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{3,323 T_{1/2(1)} T_{1/2(2)}}{T_{1/2(1)} - T_{1/2(2)}} \lg \frac{T_{1/2(1)}}{T_{1/2(2)}}. \quad (1.49)$$

Пример 15. Определим время накопления максимального количества ^{140}La , образующегося из ^{140}Ba . Периоды полураспада ^{140}Ba и ^{140}La равны соответственно 12,8 и 1,68 сут.

Используя формулу (1.49), находим

$$t_{\max} = \frac{3,323 \cdot 12,8 \cdot 1,68}{12,8 - 1,68} \lg \frac{12,8}{1,68} \approx 5,67 \text{ сут.}$$

Второй случай. Пусть, как и раньше, $N_{2,0} = 0$. Допустим, кроме того, что период полураспада материнского нуклида $T_{1/2(1)}$ очень велик по сравнению со временем t , в течение которого проводится наблюдение за накоплением дочернего нуклида, и что $T_{1/2(1)}$ намного превышает период полураспада дочернего нуклида $T_{1/2(2)}$:

$$t \ll T_{1/2(1)} \quad (\text{т. е. } t/T_{1/2(1)} \ll 1); \quad T_{1/2(1)} \gg T_{1/2(2)} \quad (\text{т. е. } \lambda_1 \ll \lambda_2).$$

Так как $t/T_{1/2(1)} \ll 1$, то $\lambda_1 t = 0,693t/T_{1/2(1)} \ll 1$. Отсюда следует что $e^{-\lambda_1 t} \approx 1$ и $N_1 = N_{1,0} e^{-\lambda_1 t} \approx N_{1,0}$. Подставляя найденные значения $e^{-\lambda_1 t}$ и $N_{1,0}$ в (1.48) и отбрасывая величину λ_1 в знаменателе этого выражения, получим

$$N_2 = \frac{N_1 \lambda_1}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t}). \quad (1.50)$$

Поскольку, как было показано, убылью ядер N_1 за время наблюдения t можно пренебречь, то скорость распада материнского нуклида (равная скорости образования дочернего) $N_1 \lambda_1$ будет постоянна. Обозначив $N_1 \lambda_1 = Q$ и опуская индексы при величинах N_2 и λ_2 , можно переписать (1.50) в виде

$$N = \frac{Q}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}). \quad (1.51)$$

Выражение (1.51) используется для расчета накопления радионуклида, образующегося в результате ядерной реакции из стабильного нуклида. В этом случае Q выражает скорость образования радиоактивных ядер под действием потока бомбардирующих частиц (см. § 4 этой главы). Графический вид зависимости (1.50)—(1.51) показан на рис. 23.

Учитывая, что $\lambda_1 N_1 = a_1$ и $\lambda_2 N_2 = a_2$, на основании (1.50) можно получить соотношение, описывающее изменение активности дочернего нуклида со временем:

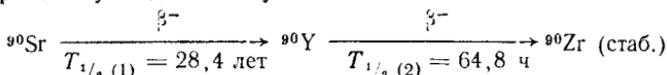
$$a_2 = a_1 (1 - e^{-\lambda_2 t}). \quad (1.52)$$

При $t \gg T_{1/2(2)}$ ($t/T_{1/2(2)} \gg 1$) произведение $\lambda_2 t = 0,693t/T_{1/2(2)} \gg 1$ и, следовательно, $e^{-\lambda_2 t} \approx 0$. Таким образом, по прошествии бесконечно большого (по сравнению с периодом полураспада дочернего нуклида) времени активность дочернего нуклида будет равна $a_{2,\infty} = a_1$. С учетом этого формулу (1.52) можно представить следующим образом:

$$a_{2,t} = a_{2,\infty} (1 - e^{-\lambda_2 t}). \quad (1.53)$$

Значения функции $(1 - e^{-\lambda t})$ зависимости от времени, выраженного в долях периода полураспада $t/T_{1/2}$ образующегося радионуклида, приведены в табл. П.3. Из этой таблицы видно, что при времени накопления, равном 10 периодам полураспада дочернего нуклида ($t/T_{1/2} = 10$), значение $1 - e^{-\lambda t} = 0,999$. Таким образом, при $t \geq 10T_{1/2}$ величину $1 - e^{-\lambda t}$ можно считать практически равной 1.

Пример 16. Нуклид ^{90}Y получают после накопления его из ^{90}Sr :



В распоряжении экспериментатора имеются 10 ампул с растворами, содержащими равные количества нуклида ^{90}Sr . Оценим, в каком случае будет получена более высокая активность ^{90}Y , если выделить его из одной ампулы после 10 сут накопления или если выделить его из 10 ампул при времени накопления в 1 сут.

Период полураспада ^{90}Y составляет $64,8/24 = 2,7$ сут. При времени накопления 10 сут $t/T_{1/2} = 10/2,7 = 3,7$. Обращаясь к табл. П.3, путем интерполяции находим, что такому значению аргумента соответствует значение функции $1 - e^{-\lambda t} = 0,917 + (0,10/0,20)(0,928 - 0,917) = 0,923$. В соответствии с выражением (1.53) выделенная активность в этом случае составляет

$$a_{t=10} = 0,923 a_{\infty}.$$

Для $t = 1$ сут таким же образом находим: $t/T_{1/2} = 1/2,7 = 0,370$; $e^{-\lambda t} = 0,221 + (0,01/0,02)(0,231 - 0,221) = 0,226$; $a_{t=1} = 0,226 a_{\infty}$. Так как в этом случае выделение производится из 10 ампул, то общая выделенная активность будет составлять

$$10a_{t=1} = 2,26a_{\infty},$$

что примерно в 2,5 раза выше активности, которая может быть получена при использовании 1 ампулы и времени накопления 10 сут. Следовательно, выгоднее выделять ^{90}Y из 10 ампул при времени накопления 1 сут.

После отделения дочернего радионуклида от материнского уменьшение активности дочернего нуклида следует обычному экспоненциальному закону. Если активность дочернего нуклида в момент отделения была $a_{2,\infty}$, то

$$a_{2,t} = a_{2,\infty} e^{-\lambda_2 t}. \quad (1.54)$$

Заметим, что в любой момент времени t после выделения дочернего нуклида сумма активности дочернего нуклида, накапливающегося в образце, содержащем материнский нуклид [(формула (1.53)], и активности отделенного дочернего нуклида [формула (1.54)] постоянна и равна $a_{2,\infty}$. Таким образом, функции накопления и распада дополнительны (рис. 24).

Пример 17. Препарат ^{90}Sr очищен от продуктов распада (схема распада ^{90}Sr дана в предыдущем примере). Рассчитаем, через какое время абсолютная активность препарата увеличится в 1,5 раза.

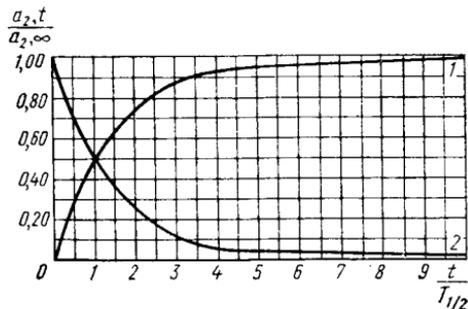


Рис. 24. Функция накопления (1) и распада (2) дочернего нуклида

Период полураспада ^{90}Sr весьма велик, и мы имеем случай накопления дочернего нуклида ^{90}Y при постоянной скорости распада материнского нуклида. Увеличение абсолютной активности препарата связано с накоплением в нем ^{90}Y в соответствии с уравнением (1.53). Максимальная абсолютная активность дочернего нуклида должна быть равна абсолютной активности материнского нуклида ($a_{2,\infty} = a_1$).

Абсолютная активность препарата, содержащего очищенный ^{90}Sr , увеличится в 1,5 раза, когда в нем

накопится половина максимальной активности дочернего ^{90}Y ($0,5 a_{2,\infty}$). Необходимо для этого время равно времени, в течение которого абсолютная активность выделенного ^{90}Y уменьшится от a_{∞} до $0,5a_{\infty}$, т. е. равно периоду полураспада дочернего нуклида (рис. 24).

Таким образом, абсолютная активность препарата ^{90}Sr увеличится в 1,5 раза через период полураспада ^{90}Y , равный ~ 65 ч.

К этому же выводу можно прийти и путем непосредственных вычислений. На основании формулы (1.53) имеем: $a_{2,t}/a_{2,\infty} = 1/2 = 1 - e^{-\lambda_2 t}$, откуда $e^{-\lambda_2 t} = 1/2$. В соответствии с (1.37) последнему соотношению отвечает $t = T_{1/2}(^{90}\text{Y})$.

6. Радиоактивные равновесия

В предыдущем разделе было показано, что если скорость распада материнского нуклида постоянна, то по истечении времени t , достаточно большого по сравнению с периодом полураспада дочернего нуклида $T_{1/2(2)}$, можно принять $e^{-\lambda_2 t} \approx 0$, и активность дочернего нуклида становится равной активности материнского. Это частный случай радиоактивного равновесия.

Радиоактивным равновесием называют состояние системы, содержащей материнский и связанные с ним дочерние нуклиды, при котором соотношение количеств материнского и дочерних нуклидов не меняется с течением времени. К состоянию радиоактивного равновесия приводит конкуренция процессов распада и накопления дочерних нуклидов в тех случаях, когда

$$T_{1/2\alpha}(1) > T_{1/2}(2) \quad (\text{или } \lambda_1 < \lambda_2) \quad \text{и } t \gg T_{1/2}(2). \quad (1.55)$$

При выполнении условий (1.55) (практически уже при $t = 10T_{1/2(2)}$) из формулы (1.48) можно получить соотношение

$$N_2 = N_{1,0} \lambda_1 e^{-\lambda_1 t} / (\lambda_2 - \lambda_1). \quad (1.56)$$

Учитывая, что $N_1 = N_{1,0} e^{-\lambda_1 t}$, формулу (1.56) можно переписать в виде

$$N_2/N_1 = \lambda_1 / (\lambda_2 - \lambda_1). \quad (1.57)$$

Это соотношение описывает случай так называемого *подвижного равновесия*. О подвижном равновесии говорят, когда значения λ_1 и λ_2 различаются не более чем в 5—10 раз.

Умножая обе части уравнения (1.57) на λ_2/λ_1 , получаем

$$a_2/a_1 = \lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1). \quad (1.58)$$

Таким образом, при подвижном равновесии дочерняя активность больше материнской в $\lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1)$ раз. Соотношения активностей при подвижном равновесии показаны на рис. 25. Как видно из рисунка, активность дочернего нуклида достигает максимального значения [время установления максимальной активности можно рассчитать по формуле (1.49)] и далее изменяется с периодом полураспада исходного нуклида.

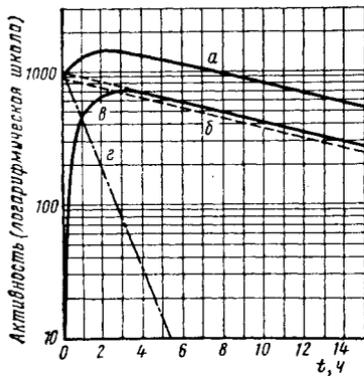


Рис. 25. Подвижное равновесие при $T_{1/2(1)} = 8$ ч; $T_{1/2(2)} = 0,8$ ч;

a — наблюдаемая кривая изменения активности препарата, содержащего первоначально очищенный материнский и накапливающийся дочерний нуклид; b — прямая, ха-

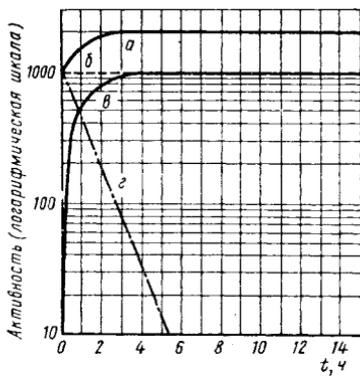


Рис. 26. Вековое равновесие при $T_{1/2(1)} = \infty$, $T_{1/2(2)} = 0,8$ ч

актеризующая распад материнского нуклида; b — кривая изменения активности дочернего нуклида; z — прямая, характеризующая распад чистого дочернего нуклида

Часто при выполнении условий (1.55) оказывается, что $\lambda_1 \ll \lambda_2$ ($T_{1/2(1)} \gg T_{1/2(2)}$), тогда уравнение (1.57) преобразуется к виду

$$N_2/N_1 = \lambda_1/\lambda_2. \quad (1.59)$$

Формула (1.59) соответствует случаю так называемого *векового равновесия*. На основании формулы (1.59) легко показать, что при вековом равновесии активности обоих нуклидов равны, а равновесные количества нуклидов относятся, как периоды полураспада:

$$a = \lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2; \quad (1.60)$$

$$N_2/N_1 = T_{1/2(2)}/T_{1/2(1)}. \quad (1.61)$$

После достижения равновесия (рис. 26) числа атомов и активности как исходного, так и дочернего нуклида будут уменьшаться с периодом полураспада исходного нуклида, но равновесные активности обоих нуклидов по-прежнему будут равны между собой.

Пример 18. Препарат ^{90}Sr , очищенный от дочернего ^{90}Y , имеет абсолютную активность 10 МБк. Определим абсолютную активность накапливающегося в препарате нуклида через 10 периодов его полураспада.

Из табл. П.1, находим, что периоды полураспада ^{90}Sr и ^{90}Y равны соответственно 28,4 г и 64,8 ч. Таким образом, в данном случае условие (1.55) выполняется и, кроме того, $T_{1/2(1)} \gg T_{1/2(2)}$. На этом основании можно сделать вывод, что через 10 периодов полураспада ^{90}Y будет находиться в препарате в состоянии векового равновесия с ^{90}Sr . Так как промежуток времени, соответствующий 10 периодам полураспада ^{90}Y (648 ч $\approx 0,07$ г.), слишком мал по сравнению с периодом полураспада ^{90}Sr , можно пренебречь убылью активности ^{90}Sr за это время. Поэтому равновесная активность ^{90}Y будет равна исходной активности ^{90}Sr , т. е. 10 МБк.

Если имеется цепочка последовательных превращений, то при состоянии векового равновесия выполняются соотношения

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \dots = \lambda_i N_i \quad (1.62)$$

или

$$a_1 = a_2 = \dots = a_i. \quad (1.63)$$

Уравнение (1.62) может быть использовано для определения периода полураспада одного из нуклидов, если известны соотношения количеств радионуклидов любых двух членов цепочки при вековом равновесии и период полураспада одного из них.

Пример 19. Из препарата RaCl_2 , содержащего 1 г ^{226}Ra , после установления равновесия выделен ^{222}Rn . Объем выделенного радона в пересчете на нормальные условия составил $6,40 \cdot 10^{-7}$ л. Период полураспада ^{222}Rn $T_{1/2} = 3,82$ сут. Определим период полураспада ^{226}Ra .

Число атомов радия N_1 в 1 г радия равно

$$N_1 = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{226},$$

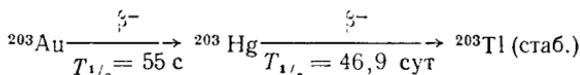
а число атомов радона N_2 в $6,40 \cdot 10^{-7}$ л

$$N_2 = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{6,40 \cdot 10^{-7}}{22,4}.$$

Учитывая, что период полураспада ^{222}Ra составляет $3,82/365$ г. и используя формулу (1.61), находим

$$T_{1/2} (^{226}\text{Ra}) = \frac{3,82 \cdot 1 \cdot 22,4}{365 \cdot 226 \cdot 6,40 \cdot 10^{-7}} \approx 1620 \text{ лет.}$$

Соотношение постоянных распада материнского и дочернего радионуклидов может оказаться и таким, что $\lambda_1 > \lambda_2$. Это означает, что материнский нуклид распадается быстрее дочернего и равновесие не достигается. Например, в цепочке



практически через 10 мин после получения ^{203}Au препарат будет содержать только ^{203}Hg .

По мере распада материнского нуклида число ядер дочернего нарастает, проходит через максимум и далее распадается в соответствии со своим периодом полураспада. Соотношение активностей для этого случая показано на рис. 27.

§ 4. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

1. Общие сведения о ядерных реакциях

Ядерными реакциями называют превращения атомных ядер, обусловленные

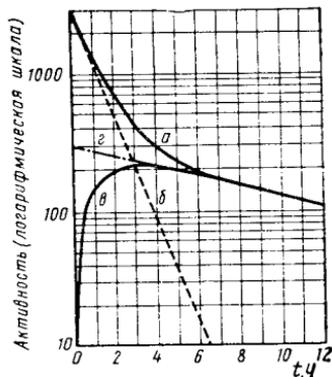


Рис. 27. Случай отсутствия равновесия при $T_{1/2(1)} = 0,8$ ч; $T_{1/2(2)} = 8$ ч (обозначения те же, что и на рис. 25)

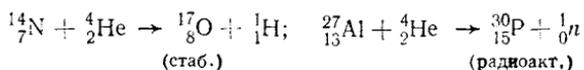
их взаимодействием с элементарными частицами, фотонами или друг с другом.

Ядерные реакции широко используют для производства радионуклидов, а также в активационном анализе (см. гл. VI, § 4, 1). В некоторых случаях осуществление ядерных реакций сопровождается высвобождением большого количества энергии, что находит применение в энергетических ядерных установках.

Ядерные реакции осуществляют, как правило, путем бомбардировки ядер, входящих в состав мишени, пучками более легких ядер, элементарных частиц или γ -квантов.

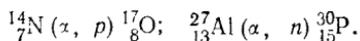
Ядерные реакции записывают так же, как и обычные химические реакции: в левой части уравнения ставят символы реагирующих частиц, в правой — символы образующихся продуктов. Около каждого символа указывают массовое число, а иногда и заряд. Суммы зарядов и массовых чисел исходного ядра и вступающей с ним во взаимодействие частицы должны быть равны соответственно суммам зарядов и массовых чисел вновь образованного ядра и частиц, возникающих в результате ядерной реакции. Следует подчеркнуть, что в случае ядерных реакций остаются постоянными суммы массовых чисел, но не суммы масс самих ядер, которые в процессе превращений изменяются (см. с. 45).

Приведем в качестве примера две ядерные реакции:



По первой из них Резерфорд в 1919 г. осуществил искусственное превращение элементов; по второй Ирен и Фредерик Жолио-Кюри в 1934 г. впервые получили искусственный радионуклид.

Часто употребляют сокращенную запись ядерной реакции, при которой между символами исходного и конечного ядер ставят в круглых скобках символы бомбардирующей и вылетающей частиц*. Так, приведенные реакции сокращенно можно записать следующим образом:

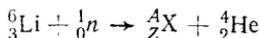


Иногда ядерные реакции делят на типы в зависимости от природы бомбардирующей частицы и частицы, выбиваемой из ядра в результате ядерной реакции. Так, говорят об (α, p) -реакции, (α, n) -реакции и т. д.

Пример 20. При облучении ядер ${}^6\text{Li}$ быстрыми нейтронами в качестве одного из продуктов реакции образуются α -частицы. Определим, ядра какого радионуклида при этом возникают.

* Изотопы водорода имеют свои специфические обозначения. Ядро ${}^1_1\text{H}$ представляет собой протон — его обозначают через p ; ${}^2_1\text{H}$ (дейтрон) — через d ; ${}^3_1\text{H}$ (трифон) — через t . Атомы дейтерия и трития часто обозначают через D и T соответственно.

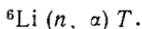
Запишем в уравнении все данные об исходных продуктах и продуктах реакции (X — символ неизвестного элемента):



Так как $6 + 1 = A + 4$ и $3 + 0 = Z + 2$, то $A = 3$ и $Z = 1$. Следовательно, искомое ядро представляет собой ядро водорода с массовым числом 3, т. е. трития. Полное уравнение реакции



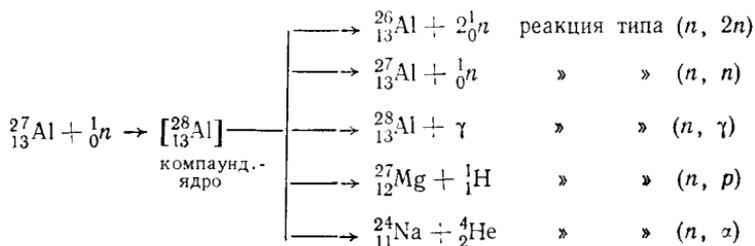
или в сокращенной записи



Механизмы ядерных реакций. Согласно существующим представлениям ядерные реакции протекают в два этапа: 1) слияние бомбардирующей частицы с ядром и образование возбужденного составного ядра (так называемого компаунд-ядра); 2) распад возбужденного составного ядра с образованием продуктов реакции.

Процесс соударения бомбардирующей частицы с ядром длится $\sim 10^{-21}$ с, составное ядро до своего распада существует значительно дольше ($\sim 10^{-12}$ с). Относительно большое (по сравнению с длительностью соударения) время жизни составного ядра обусловлено тем, что энергия возбуждения распределяется среди большого количества частиц, так что ни одна из них вначале не обладает энергией, достаточной для отделения от ядра. Лишь спустя промежуток времени, равный $\sim 10^{-12}$ с (на протяжении которого энергия возбуждения успевает многократно перераспределиться между нуклонами), на одной из частиц может сосредоточиться энергия, достаточная для вылета этой частицы из ядра.

Распад составного ядра редко протекает по одному направлению; в общем случае возможно несколько путей распада. Например, при бомбардировке ядер алюминия нейтронами возможны следующие конкурирующие ядерные реакции:



Энергетические эффекты ядерных реакций. Ядерные реакции, подобно химическим, сопровождаются выделением или поглощением энергии. Тепловой эффект ядерной реакции соответствует выраженной в энергетических единицах разности масс покоя продуктов, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции. Тепловые эффекты ядерных реакций на 5—6 порядков выше самых высоких тепловых эффектов химических реакций. Так, для превращения 1 моль ${}^{14}\text{N}$ в ${}^{17}\text{O}$ по (α, p) -реакции требуется энергия, равная $1,15 \times$

$\times 10^{11}$ Дж (для сравнения укажем, что, например, при химическом взаимодействии азота с магнием на 1 моль атомов азота выделяется $2,42 \cdot 10^5$ Дж).

Если протекание ядерной реакции связано с выделением энергии, то она высвобождается в основном в форме кинетической энергии продуктов реакции (основную часть энергии уносит вылетающая частица и небольшую часть получает ядро — это так называемая *энергия отдачи* ядра).

Заметим, что при расчете энергии частиц или γ -квантов, образующихся в результате ядерной реакции, необходимо, конечно, учитывать и энергию бомбардирующих частиц (или квантов).

Пример 21. Определим энергию нейтронов E_n , образующихся при реакции ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$, протекающей под действием α -частиц с энергией 4,8 МэВ, принимая, что значения массы α -частиц $m_{\alpha\text{He}} = 4,002603$, нейтрона $m_n = 1,008665$ и ядер ${}^9\text{Be}$ $m_{{}^9\text{Be}} = 9,012185$ и ${}^{12}\text{C}$ $m_{{}^{12}\text{C}} = 12,000000$.

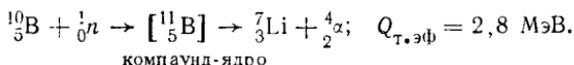
Учитывая, что 1 а. е. м. = 931 МэВ, предварительно находим, что энергия падающих α -частиц E_α эквивалентна $4,8/931 = 0,005155$ а. е. м. Предположим далее, что энергией отдачи ядра можно пренебречь и что вся энергия выделяется в виде кинетической энергии нейтронов. При этих допущениях энергия нейтронов эквивалентна следующей массе:

$$\Delta m = (m_{{}^9\text{Be}} + m_{\alpha\text{He}} + m_{E_\alpha}) - (m_{{}^{12}\text{C}} + m_n) = 0,011278 \text{ а. е. м.}$$

Таким образом, энергия выделяющихся нейтронов равна

$$E_n = 0,011278 \cdot 931 = 10,5 \text{ МэВ.}$$

Ядерные реакции, для которых тепловой эффект $Q_{\text{т.эф}}$ положителен, называют *экзоэнергетическими*. Такие реакции могут идти даже при нулевой кинетической энергии взаимодействующих частиц (если их сближению не препятствует кулоновское отталкивание). Примером может служить реакция захвата «теплого» (т. е. замедленного до энергии теплового движения) нейтрона ядром бора:



Для большинства реакций ядер с заряженными частицами величина $Q_{\text{т.эф}}$ отрицательна. Такие реакции называют *эндоэнергетическими*. Заряженным частицам для проникновения в ядро необходимо преодолеть кулоновский потенциальный барьер, уровень которого, особенно у ядер тяжелых элементов, довольно высок. Поэтому для осуществления реакции кинетическая энергия бомбардирующих частиц должна превышать некоторое минимальное значение, зависящее от высоты потенциального барьера (так называемый энергетический *порог реакции*).

Эффективное сечение. В отличие от химических реакций, при которых исходные вещества, взятые в эквивалентных количествах, реагируют практически нацело, ядерную реакцию вызывает лишь небольшая доля частиц из общего потока, пронизывающего бомбардируемую мишень. Это происходит прежде всего из-за малых размеров атомного ядра по сравнению с размерами всего атома, вследствие

чего вероятность приводящего к ядерной реакции соударения бомбардирующей частицы и ядра крайне мала (при наиболее благоприятных условиях ядром захватывается не более одной частицы из 6—8 тыс.). Для количественной характеристики вероятности протекания ядерной реакции принято использовать эффективное сечение (σ). Эффективное сечение имеет размерность площади. Этот способ выражения вероятности ядерных процессов связан с представлением, что вероятность захвата падающей частицы ядром пропорциональна площади поперечного сечения ядра-мишени. Если в плоскости сечения ядра, перпендикулярной потоку падающих частиц, выделить площадку размером σ , то каждая частица, прошедшая через эту площадку, должна взаимодействовать с ядром.

Только для некоторых ядерных реакций значение эффективного сечения совпадает с геометрическим сечением ядра. Чаще связь σ с размерами ядра более сложная; кроме того, σ зависит от энергии и природы бомбардирующих частиц. Единица измерения эффективного сечения — *квадратный метр* (м^2). Внесистемная единица, применявшаяся до 1980 г., — барн; 1 барн = 10^{-28} м^2 , что соответствует геометрической площади поперечного сечения большинства ядер. (Значения σ известных в настоящее время ядерных процессов лежат в интервале от 10^{-49} до 10^{-22} м^2 или 10^{-21} — 10^6 барн.)

Как уже говорилось, одна и та же бомбардирующая частица может вызвать ядерные реакции различных типов. Сечение каждой из таких реакций зависит, и часто сложным образом, от энергии бомбардирующих частиц. Так, когда кинетическая энергия нейтронов, используемых в качестве бомбардирующих частиц, становится близкой к энергии одного из стационарных состояний составного ядра, сечение соответствующей ядерной реакции резко возрастает (*«резонансное сечение»*). Сумму эффективных сечений различных ядерных процессов, происходящих при попадании бомбардирующей частицы в ядро, часто называют *полным сечением*.

2. Расчет выходов ядерных реакций

Рассмотрим теперь, каким образом можно рассчитать число радиоактивных ядер, образующихся в результате ядерной реакции с эффективным сечением σ .

Скорость накопления ядер радионуклида при ядерной реакции, так же как и скорость накопления ядер дочернего нуклида из материнского, определяется соотношением между скоростью образования ядер и скоростью их радиоактивного распада. Если поток частиц или γ -квантов, падающих на облучаемую мишень, не меняется со временем и если можно пренебречь убылью участвующих в реакции стабильных ядер, то скорость образования ядер Q в результате ядерной реакции принимают постоянной. Для расчета накопления радиоактивных ядер при постоянной скорости образования используют уравнение (1.51).

Скорость образования ядер Q можно связать с величинами, характеризующими источник бомбардирующих частиц и мишень. Пусть

облучаемая мишень с толщиной l см содержит n активируемых ядер в 1 см^3 , плотность потока падающих на нее по нормали к поверхности частиц составляет Φ_0 частиц/(см²·с), а плотность потока, выходящего из мишени, — Φ_l частиц/(см²·с). Число ядер, образующихся в единицу времени в столбике вещества мишени, площадь которого составляет 1 см^2 (скорость образования Q^*), равно разности:

$$Q^* = \Phi_0 - \Phi_l. \quad (1.64)$$

Для нахождения Φ_l примем во внимание, что в элементарном слое мишени толщиной dl уменьшение плотности потока бомбардирующих частиц $d\Phi$ пропорционально dl , σ , n и Φ , где Φ — плотность потока, падающего на элементарный слой мишени, т. е.

$$d\Phi = \Phi n \sigma dl. \quad (1.65)$$

Интегрируя уравнение (1.65) и учитывая, что при $l = 0$ $\Phi = \Phi_0$, а при толщине мишени, равной l , $\Phi = \Phi_l$, получаем

$$\Phi_l = \Phi_0 e^{-n\sigma l}. \quad (1.66)$$

Подставляя Φ_l из уравнения (1.66) в уравнение (1.64), находим

$$Q^* = \Phi_0 (1 - e^{-n\sigma l}). \quad (1.67)$$

Так как размерность Φ_0 —частиц/(см²·с), то и Q^* имеет такую же размерность. Для того чтобы рассчитать скорость Q образования ядер во всей мишени, нужно умножить уравнение (1.67) на площадь мишени S :

$$Q = \Phi_0 S (1 - e^{-n\sigma l}). \quad (1.68)$$

Функцию $e^{-n\sigma l}$ можно разложить в ряд:

$$e^{-n\sigma l} = 1 - \frac{n\sigma l}{1!} + \frac{(n\sigma l)^2}{2!} - \dots \quad (1.69)$$

Случай, когда показатель степени $n\sigma l$ мал (меньше 0,1), называют случаем тонкой мишени. Для тонкой мишени в разложении (1.69) можно ограничиться только первыми двумя членами. Таким образом, находим

$$Q = \Phi_0 S n \sigma l. \quad (1.70)$$

Обозначив общее число частиц в мишени $n_0 = nSl$, преобразуем формулу (1.70) к виду

$$Q = \Phi_0 \sigma n_0. \quad (1.71)$$

Подставляя выражение (1.68) в (1.51), получим формулу для расчета общего числа ядер N , образовавшихся в мишени к моменту окончания облучения:

$$N = \frac{\Phi_0 S}{\lambda} (1 - e^{-n\sigma l}) (1 - e^{-\lambda t}). \quad (1.72)$$

где t — продолжительность облучения; λ — постоянная распада образующегося радионуклида.

Для случая тонкой мишени, используя выражение (1.71), аналогично находим

$$N = \frac{\Phi_0 \sigma n_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}). \quad (1.73)$$

Можно показать, что в случаях, когда время облучения мало по сравнению с периодом полураспада радионуклида, т. е. $\lambda t \ll 1$, число образующихся ядер пропорционально времени облучения. Для этого разложим функцию, входящую в формулу (1.73), в ряд, аналогичный ряду (1.69), и возьмем два первых члена разложения. В итоге получим

$$N = \Phi_0 \sigma n_0 t. \quad (1.74)$$

При длительном облучении ($t \rightarrow \infty$) число образующихся радиоактивных ядер стремится к некоторому максимальному значению, которое можно вычислить, положив значение $e^{-\lambda t}$ в формуле (1.73) равным нулю:

$$N_{\max} = \Phi_0 \sigma n_0 / \lambda. \quad (1.75)$$

Из соотношений (1.73) и (1.75) следует, что

$$N = N_{\max} (1 - e^{-\lambda t}). \quad (1.76)$$

Эта формула справедлива для любых мишеней, как тонких, так и толстых. Она показывает, что для получения радионуклида с активностью, близкой к максимально возможной («равновесной»), достаточно продолжительности, не превышающей 7—10 периодов полураспада этого нуклида.

Пример 22. Определим продолжительность облучения нейтронами мишени, содержащей ^{55}Mn , если необходимо, чтобы выход ^{56}Mn составлял 90% от максимально возможного при данных условиях облучения. Период полураспада ^{56}Mn равен 2,58 ч.

Используя соотношение (1.76), согласно условию имеем

$$N/N_{\max} = 1 - e^{-\lambda t} = 0,9.$$

В табл. П.3 находим ближайшее к 0,9 значение функции $1 - e^{-\lambda t}$; оно равно 0,905, причем $t/T_{1/2} = 3,40$. Так как $T_{1/2} = 2,58$ ч, получаем $t = 3,4 \cdot 2,58 = 8,8$ ч.

От формул, выведенных для расчета числа образующихся ядер, можно перейти к уравнениям, определяющим абсолютную радиоактивность полученного нуклида. На основании (1.72)

$$a = \lambda N = \Phi_0 S (1 - e^{-\sigma \Phi_0 t}) (1 - e^{-\lambda t}). \quad (1.77)$$

Из формулы (1.73) для тонкой мишени получим

$$a = \lambda N = \Phi_0 \sigma n_0 (1 - e^{-\lambda t}). \quad (1.78)$$

Пример 23. Золотую пластинку толщиной 0,15 мм и площадью 5 см² облучали нейтронами. Плотность потока нейтронов — 10^7 частиц/(см²·с), продолжительность облучения — 1 ч. Рассчитаем активность пластинки в момент пре-

крашения облучения, если эффективное сечение реакции $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ равно $96,4 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2 = 96,4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, а период полураспада ^{198}Au 2,7 сут. Плотность золота $19,2 \text{ г/см}^3$.

Для того чтобы установить, можно ли в данном случае использовать формулу (1.78) для тонкой мишени, найдем значение $n\sigma l$. Молярная масса золота 197 г, поэтому число атомов в 1 см^3 равно:

$$n = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 19,2}{197} = 5,88 \cdot 10^{22} \text{ частиц/см}^3.$$

Таким образом,

$$n\sigma l = 5,88 \cdot 10^{22} \cdot 96,4 \cdot 10^{-24} \cdot 0,015 = 0,085 < 0,1.$$

Следовательно, формулу (1.78) использовать можно. Подставляя в нее значения $n_0 = n\sigma l = 5,88 \cdot 10^{22} \cdot 5 \cdot 0,015 = 4,41 \cdot 10^{21}$ и $\lambda = 0,693/2,7 \cdot 24 = 0,0107 \text{ ч}^{-1}$, а также учитывая, что $(1 - e^{-0,0107 \cdot 1}) = 0,0107$, находим

$$a = 10^7 \cdot 96,4 \cdot 10^{-24} \cdot 4,41 \cdot 10^{21} \cdot 0,0107 = 4,55 \cdot 10^4 \text{ Бк} = 45,5 \text{ кБк}.$$

3. Использование ядерных реакций для получения радионуклидов

Ядерные реакции, не приводящие к изменению Z элемента. Реакции этого типа приводят к получению радионуклидов с носителями, т. е. получаемые препараты содержат как радиоактивные, так и стабильные ядра какого-либо элемента. Одной из реакций этого типа, наиболее широко используемой для получения радионуклидов, является реакция (n, γ) , которая особенно эффективно протекает на нейтронах с энергией $\sim 0,025 \text{ эВ}$. Такие нейтроны называют тепловыми, так как при комнатной температуре они находятся в энергетическом равновесии с молекулами и атомами среды. Под действием тепловых нейтронов может происходить также деление тяжелых ядер; подробнее этот процесс рассмотрен в конце главы.

Синтезируемые по (n, γ) -реакциям радионуклиды содержат избыточный нейтрон и поэтому, как правило, претерпевают β -распад.

Реакция типа (n, γ) обладает рядом достоинств. К ним относятся: а) универсальность реакции, т. е. возможность использования ее для получения радионуклидов практически всех элементов; б) высокие сечения захвата нейтрона для многих нуклидов; в) малая вероятность протекания конкурирующих реакций и др. Основным недостатком является то, что синтезируемый радионуклид оказывается «разбавленным» материнским изотопом-носителем. Используя некоторые специфические приемы, можно в ряде случаев получать свободные от носителя меченые соединения и по реакции (n, γ) .

По (n, γ) -реакции получают такие радионуклиды, как фосфор-32: $^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$; кальций-45 $^{44}\text{Ca}(n, \gamma)^{45}\text{Ca}$ и ряд других, широко используемых в методе радиоактивных индикаторов.

Без изменения порядкового номера ядер облучаемого элемента протекают также реакции типа (γ, n) , $(n, 2n)$, $(n, 3n)$, (p, d) , (d, p) и др. Для осуществления реакций $(n, 2n)$ и $(n, 3n)$ нейтроны должны обладать энергией, превышающей энергию связи нейтрона в ядре, т. е. 7—8 МэВ и выше. По таким реакциям получают некоторые нейтроно-

дефицитные радионуклиды, распадающиеся обычно с испусканием позитронов, например: $^{23}\text{Na}(n, 2n)^{22}\text{Na}$.

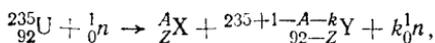
Ядерные реакции, сопровождающиеся изменением Z элемента. В этом случае возможно выделение образующихся нуклидов из мишени химическими методами и получение так называемых радионуклидов «без носителя». Изменение Z при ядерной реакции происходит, если заряды бомбардирующей и вылетающей частиц различны: (n, p) , (n, α) , (d, n) и др. Реакции рассматриваемого типа протекают на нейтронах с энергией 0,1—1,0 МэВ и выше (так называемые быстрые нейтроны) или на заряженных частицах. Энергия бомбардирующей частицы должна быть достаточно большой, чтобы эта частица могла проникнуть в ядро, а вылетающая частица преодолеть потенциальный барьер ядра.

Существует связь между эффективным сечением ядерной реакции и энергией бомбардирующей частицы. При низкой энергии заряженной частицы кулоновский барьер препятствует ее проникновению в ядро и сечение реакции мало. С ростом энергии бомбардирующих частиц сечение реакции возрастает и достигает максимума при значении энергии, равном примерно высоте потенциального барьера ядра. Но дальнейшее увеличение энергии частиц приводит к уменьшению сечения вследствие возникновения конкурирующих ядерных реакций, которые становятся энергетически возможными. Таким образом, если нуклид получен облучением исходного ядра высокоэнергетическими частицами, следует считаться с возможным присутствием в нем посторонних радиоактивных примесей, образующихся в результате протекания побочных ядерных реакций. Например, при облучении ядер протонами, возможно одновременное протекание реакций типа (p, γ) , (p, n) , $(p, 2n)$, (p, d) и (p, α) .

Радиоактивные ядра с Z большим, чем Z мишени, образуются, например, при реакциях (p, γ) , (p, n) , (d, n) , (α, n) и др. Для получения радионуклидов, используемых в качестве меченых атомов, такие реакции применяются сравнительно редко.

Реакции вынужденного деления и ядерный реактор. Реакции вынужденного деления, т. е. деления, протекающего под действием бомбардирующих частиц, занимают особо важное место среди ядерных реакций, так как на их протекании основано: 1) высвобождение внутриядерной энергии; 2) получение различных радионуклидов без носителей; 3) получение мощных потоков нейтронов и γ -квантов.

Первая реакция вынужденного деления была осуществлена путем действия тепловых нейтронов на ^{235}U :



где k — от 1 до 3. Отметим, что реакции вынужденного деления под действием нейтронов обозначают обычно символом (n, f) .

Как и при спонтанном делении (см. с. 15), при вынужденном делении исходное ядро обычно раскалывается на два ядра с неравными массами и происходит испускание нескольких нейтронов. Образовавшиеся радиоактивные ядра элементов середины менделеевской таблицы содержат, как правило, избыточное число нейтронов и посредством цепочки последовательных β -распадов переходят в стабильные ядра. Деление сопровождается высвобождением большого коли-

чества энергии за счет уменьшения массы покоя образующихся ядер по сравнению с массой покоя делящегося ядра.

На каждый акт вынужденного деления испускается в среднем 2—3 нейтрона. Эти нейтроны при благоприятных условиях могут вызвать новые акты деления, которые приведут к высвобождению новых нейтронов и т. д., т. е. реакция будет иметь цепной характер и протекать самопроизвольно. Когда каждый испущенный нейтрон захватывается способным к делению ядром, процесс носит лавинообразный характер, что приводит к взрыву. Для осуществления регулируемой ядерной реакции вынужденного деления применяют специальные устройства, называемые *ядерными реакторами*.

Ядерные реакторы различаются по своему назначению и, соответственно, по конструкции. В качестве горючего в реакторах используют: естественный уран; уран, обогащенный изотопом ^{235}U ; плутоний-239; уран-233 и др.

Рассмотрим работу ядерного реактора на уране, обогащенном ^{235}U . Доля ^{235}U в таком уране в несколько раз выше его содержания в природной смеси изотопов урана (следует отметить, что основную массу как природного, так и обогащенного урана составляет ^{238}U). Ядра ^{235}U делятся преимущественно под действием медленных нейтронов, а ядра ^{238}U под действием таких нейтронов не делятся. Освобождающиеся в процессе деления ядер ^{235}U нейтроны имеют сравнительно высокую энергию. Быстрые нейтроны легко поглощаются изотопом ^{238}U , причем протекает (n, γ)-реакция и образуется β -радиоактивный нуклид ^{239}U . Эффективное сечение этой реакции быстро уменьшается с понижением энергии нейтронов. Если быстрый нейтрон замедлить до того момента, как он прореагирует с ^{238}U , то он может вызвать новые акты деления ядер ^{235}U , т. е. появляется возможность осуществить цепную реакцию.

Для замедления нейтронов используют материалы, состоящие из атомов легких элементов с низкими сечениями захвата нейтронов (вода, тяжелая вода, графит, парафин и др.). Использование легких элементов связано с тем, что замедление нейтронов протекает в результате упругих соударений с атомами среды, а при упругих соударениях передаваемая энергия тем больше, чем ближе между собой массы соударяющихся частиц.

Для осуществления цепной реакции необходимо, чтобы в среднем по крайней мере один нейтрон, образовавшийся в процессе деления, вызвал новое расщепление. Поэтому создают условия, препятствующие уходу нейтронов за пределы зоны реактора, в которой происходит деление. С этой целью активную зону ядерных реакторов окружают отражателями нейтронов (например, слоем графита).

Для регулировки и контроля протекания цепной реакции в реакторе служат контрольные стержни, изготовленные из материала, интенсивно поглощающего нейтроны (например, из кадмия). Каждый реактор обеспечивают также замкнутой системой охлаждения, по которой циркулирует теплоноситель: вода, тяжелая вода, гелий, воздух, CO_2 и др.

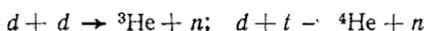
По своему назначению ядерные реакторы подразделяются на:

а) реакторы для производства расщепляющихся материалов (плутония-239, урана-233 и др.); б) реакторы для получения мощных потоков нейтронов; в) реакторы для получения ядерной энергии; г) реакторы для научно-исследовательских работ. Существуют и так называемые многоцелевые реакторы, с помощью которых можно решать несколько из перечисленных задач.

Другие источники бомбардирующих частиц и γ -квантов. Для получения радионуклидов кроме ядерных реакторов находят применение и другие источники бомбардирующих частиц и γ -квантов, работа которых основана на протекании различных ядерных реакций. Мощные потоки заряженных частиц получают с помощью *ускорителей* (электростатических, линейных, а также циклотронов и др.), в которых заряженные частицы ускоряются под действием постоянных или переменных электрических полей.

С помощью некоторых ядерных реакций можно получать γ -кванты высокой энергии, пригодные для возбуждения (γ, n)-реакций. Так, по реакции ${}^7\text{Li}(p, \gamma){}^8\text{Be}$ образуются γ -кванты с энергиями 14,8 и 17,6 МэВ.

Для получения нейтронов с высокой энергией служат *нейтронные генераторы*, в которых используются ядерные реакции под действием заряженных частиц, чаще всего дейтронов [реакция (d, n)] или протонов [реакция (p, n)]. Наибольшее применение нашли реакции на дейтронах, так как они имеют высокие сечения уже при небольших энергиях дейтронов, равных ~ 100 — 200 кэВ, например



По первой реакции получают нейтроны с энергией около 2 МэВ, по второй — около 14 МэВ.

В нейтронных генераторах для получения дейтронов нужной энергии используют метод прямого ускорения ионов в постоянном электрическом поле, а мишени изготавливают обычно из титана или циркония, насыщенных дейтерием или тритием. Недостатком таких генераторов является короткое время жизни мишени, которая подвергается постепенному термическому разрушению.

В лабораториях нейтроны получают по реакции (α, n) или (γ, n) при облучении легких ядер α -частицами или γ -квантами долгоживущих радионуклидов. Такие *лабораторные источники нейтронов* представляют собой ампулы, содержащие обычно бериллий, запрессованный в виде порошка вместе с каким-либо источником α -частиц или γ -квантов. Источником α -частиц служат радий, полоний, америций или другие α -излучатели. Под действием α -частиц происходит следующая ядерная реакция: ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$.

Радий-бериллиевый источник дает достаточно высокий выход нейтронов ($\sim 10^7$ нейтронов/с), но при этом создается значительный «фон» высокоэнергетического γ -излучения, что вызывает необходимость в дополнительной радиационной защите. Полоний-бериллиевый источник имеет слабый γ -фон, но выход нейтронов ниже, чем в случае радий-бериллиевого источника; кроме того, он недолговечен ($T_{1/2}({}^{210}\text{Po}) = 140$ сут). В значительной степени этих недостатков лишены источ-

ники, в которых в качестве α -излучателей используются ^{241}Am и ^{227}Ac , однако они сравнительно дороги.

Реакция типа (γ, n) используется для получения нейтронов реже ввиду невысоких выходов. Примером источника этого типа (называемого фотонейтронным) может служить сурьмяно-бериллиевый источник.

Источники рассмотренных типов дают нейтроны с энергией в интервале 1—8 МэВ. Для получения тепловых нейтронов эти источники помещают внутри какого-либо замедлителя, обычно парафина или воды.

ВОПРОСЫ

1. Как меняются при различных ядерных превращениях масса и заряд ядра?
2. Каким образом в ядре, состоящем из протонов и нейтронов, образуются β -частицы?
3. Почему β -спектры непрерывны?
4. Какие ядерные превращения сопровождаются испусканием электронов? При каких превращениях испускается электромагнитное излучение?
5. Каким типом распада могут обладать ядра, лежащие выше и ниже кривой устойчивости, приведенной на рис. 1?
6. Чем различаются процессы упругого и неупругого взаимодействия? Приведите примеры этих процессов при взаимодействии излучения с веществом.
7. В каких формах может проявляться действие ядерного излучения на вещество?
8. Сравните ионизирующее действие α - и β -частиц и γ -излучения. Сопоставьте их проникающую способность.
9. Почему понятие пробега α - и β -частиц в веществе определяется по-разному?
10. Как изменяется число α -частиц, β -частиц и γ -квантов при прохождении через слои поглотителя различной толщины?
11. Можно ли оценить энергию β -излучения, используя следующий набор предметов: счетчик ядерных частиц, аналитические весы, ножницы, карандаш и тетрадь в клетку?
12. Существует ли различие между понятиями: «половина слоя поглощения» и «слой половинного ослабления»?
13. Насколько точно выполняется экспоненциальный закон ослабления для β -излучения, для γ -излучения?
14. Почему целесообразно использовать массовые коэффициенты ослабления? В каких единицах выражают в этом случае толщину поглотителя?
15. Какие явления приводят к потере энергии γ -квантами при взаимодействии их с веществом? В чем заключаются эти явления?
16. Возможно ли образование пары электрон—позитрон при поглощении в свинце γ -кванта с энергией 1,00 МэВ?
17. Какие процессы преобладают при поглощении γ -квантов, если: а) $E_{\gamma} = 0,05$ МэВ, поглотитель — сталь; б) $E_{\gamma} = 0,5$ МэВ, поглотитель — алюминий; в) $E_{\gamma} = 5$ МэВ, поглотитель — уран?
18. Сформулируйте основной закон распада, приведите его дифференциальную и интегральную формы. В каких случаях используется та или иная форма?
19. Дайте определение постоянной распада, периода полураспада, средней продолжительности жизни и напишите выражения, связывающие эти величины.
20. Что и во сколько раз больше: период полураспада или средняя продолжительность жизни?
21. Приведите соотношение между единицами беккерель и кюри.
22. Что такое абсолютная и регистрируемая активность?
23. Покажите, что изменение абсолютной и регистрируемой активности во времени подчиняется экспоненциальному закону.

24. Может ли удельная активность радиоактивного препарата численно: а) быть выше общей активности препарата; б) быть равной общей активности препарата?

25. Каков период полураспада радионуклида, если за 5 ч его активность уменьшилась в 16 раз?

26. Почему часто считают, что по истечении времени, равного 10 периодам полураспада, радионуклиды в препаратах, предназначенных для измерения, практически полностью распадаются?

27. Каким образом определяют периоды полураспада короткоживущих и долгоживущих нуклидов?

28. Как найти периоды полураспада компонентов смеси, содержащей независимо распадающиеся радионуклиды?

29. Как изменяется со временем суммарная активность препарата, содержащего первоначально очищенный материнский нуклид, в случаях: а) векового равновесия; б) подвижного равновесия; в) отсутствия равновесия? Как изменится при этом активность дочернего нуклида?

30. Может ли скорость образования радиоактивных ядер в цепочке быть меньше, чем скорость их распада?

31. Выведите формулу для определения времени накопления максимального количества дочернего нуклида, накапливающегося из материнского.

32. При радиоактивном распаде радона ($T_{1/2} = 3,82$ дня) образуется нуклид $^{218}\text{Po}(\text{RaA})$ с периодом полураспада 3,05 мин. Какой тип радиоактивного равновесия может иметь место в данном случае?

33. Можно ли утверждать, что отношение масс нуклидов, находящихся в состоянии векового равновесия, есть величина постоянная? Напишите соответствующее уравнение.

34. Во сколько раз увеличится α -активность препарата радия, очищенного от продуктов распада, после установления векового равновесия со всеми продуктами распада? Через какой промежуток времени наступит практически равновесное состояние?

35. Как рассчитать выход ядерной реакции?

36. Что такое эффективное сечение ядерной реакции и от каких факторов оно зависит?

37. Назовите типы ядерных реакций, в результате которых образуются изотопы облучаемого элемента. Каким образом осуществляются эти реакции на практике?

38. В каких реакциях образуются изотопы элементов, отличающихся от элементов мишени?

39. Объясните, почему одним из самых распространенных методов получения радионуклидов является облучение ядер мишени нейтронами.

40. Какие вещества обычно используют для замедления нейтронов? Чем обусловлен этот выбор?

41. По каким реакциям образуются радионуклиды в ядерном реакторе?

42. Как изменяются заряд и массовое число при протекании следующих реакций: (n, γ) , (p, γ) , (n, α) , (p, α) , $(n, 2n)$, (n, np) , (α, p) , (α, n) , (γ, p) , (γ, n) ?

43. Какие из следующих ядерных реакций эквивалентны друг другу по образующимся продуктам: (n, γ) , (n, p) , (n, α) , $(n, 2n)$, (n, f) , (γ, n) , (p, γ) , (p, n) , (p, α) , (d, n) , (d, p) , $(d, 2n)$, (d, α) , (t, n) , (α, p) ?

Г Л А В А II

РЕГИСТРАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Выполнение химических исследований с использованием радионуклидов всегда включает проведение операций по регистрации их излучения. Под регистрацией излучения понимают получение ка-

чественной и количественной информации об излучении радиоактивных ядер, содержащихся в исследуемом объекте. Регистрация излучения позволяет решить ряд задач: установить присутствие радиоактивных атомов, определить тип и энергию излучения, найти содержание радиоактивных атомов в образце и т. д. Регистрацию излучения проводят при помощи соответствующих *детекторов*.

Основу любого метода регистрации составляет взаимодействие излучения с веществом (см. гл. I, § 2). Методы регистрации можно классифицировать в зависимости от того, какой именно эффект взаимодействия используется. Различают: а) *ионизационные методы*, которые основаны на ионизирующем действии излучения; б) *сцинтилляционные методы*, в основе которых лежит способность ряда материалов превращать энергию ядерных излучений в энергию фотонов светового излучения; в) *авторадиографические методы*, в которых используются химические реакции в фотоэмульсиях, протекающие под действием излучения исследуемого образца.

Кроме перечисленных существуют и другие способы регистрации излучения, пригодные для решения специальных задач. В методе радиоактивных индикаторов они практически не используются и поэтому в этой книге не рассматриваются.

В детектор, как правило, попадает не все излучение исследуемого радиоактивного препарата, а только какая-то его часть. Доля излучения, не зарегистрированная детектором, зависит от геометрического расположения препарата относительно детектора, поглощения излучения в самом препарате и на пути между препаратом и детектором и других причин. К тому же не все излучение, попавшее в детектор, будет обязательно зарегистрировано. Поэтому переход от показаний прибора, полученных при регистрации излучения исследуемого препарата и отнесенных к единице времени (т. е. от регистрируемой активности), к числу актов распада, происшедших в препарате за единицу времени (т. е. к абсолютной активности препарата), требует введения ряда поправочных коэффициентов. Произведение всех этих коэффициентов представляет собой коэффициент регистрации φ (о котором уже говорилось на с. 31). Связь между абсолютной активностью препарата a и его регистрируемой активностью I определяется формулой

$$I = \varphi a. \quad (2.1)$$

Точное определение коэффициента регистрации часто связано с большими трудностями. Однако при выполнении работ с использованием метода радиоактивных индикаторов, как правило, нет необходимости переходить от I к a . На практике обычно удовлетворяются значениями I , найденными непосредственно из показаний регистрирующего прибора. Пользоваться значениями I вместо соответствующих значений a можно лишь в тех случаях, если при измерении препаратов одного и того же радионуклида с абсолютными активностями a_1, a_2, \dots, a_n коэффициент регистрации φ остается постоянным, т. е. справедливы соотношения

$$I_1 = \varphi a_1, \quad I_2 = \varphi a_2, \dots, \quad I_K = \varphi a_K. \quad (2.2)$$

Измерения радиоактивности, при которых выполняется условие (2.2), называют *относительными*.

Любой метод регистрации обеспечивает выполнение условия (2.2), в частности, если режим работы детектора (напряжение, температура и т. д.) правильно подобран и поддерживается в ходе измерения на постоянном уровне. Использование различных методов регистрации связано с разными затратами труда и средств, поэтому в каждом конкретном случае следует искать наиболее простой путь регистрации. Выбор наилучшего метода регистрации требует знания индивидуальных особенностей различных методов, которые обсуждаются ниже. Вопросы, касающиеся техники проведения относительных и абсолютных измерений радиоактивности, здесь не рассматриваются (они изложены в гл. 3 книги «Радиоактивные индикаторы в химии. Проведение эксперимента и обработка результатов». М., Высшая школа, 1977).

§ 2. ИОНИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

В основе ионизационных методов регистрации лежит измерение электропроводности вещества (в частности, газа), обусловленной его ионизацией при взаимодействии ядерных излучений со средой. Энергия, расходуемая на образование в воздухе одной пары ионов обоих знаков, постоянна для любого вида излучения и равна приблизительно 34 эВ. На основании этого можно подсчитать число пар ионов, образующихся при прохождении частицы с определенной начальной энергией. Так, например, при прохождении β^- -частицы с начальной энергией 1,7 МэВ образуется $1,7 \cdot 10^6 / 34 = 5 \cdot 10^4$ пар ионов.

Ионизационные детекторы обычно представляют собой баллоны, наполненные газовой смесью определенного состава. Внутри баллона находятся хорошо изолированные друг от друга металлические электроды. На рис. 28 дана принципиальная схема включения детектора ионизационного типа. Такие детекторы различаются в

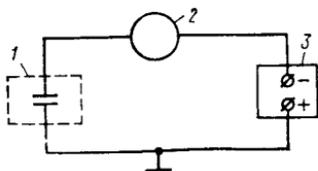


Рис. 28. Схема включения ионизационного детектора излучения:

- 1 — ионизационный детектор;
2 — регистрирующее устройство (микроамперметр и т. п.);
3 — источник высокого напряжения

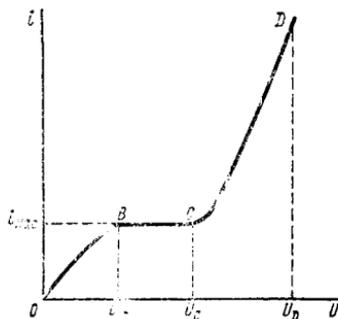


Рис. 29. Зависимость тока i в ионизационном детекторе от приложенного к электродам напряжения

зависимости от области напряжений, в которой они работают, поэтому следует познакомиться с особенностями регистрации излучения при разных напряжениях на электродах детектора.

1. Ионизационные камеры и счетчики

Ионы, возникающие после прохождения ионизирующей частицы через внутренний объем детектора, под действием электрического поля перемещаются к электродам, обуславливая тем самым появление электрического тока в цепи детектора. Зависимость силы тока от приложенного на электроды напряжения представлена на рис. 29. Участок *OB* графика соответствует области напряжений, в которой увеличение напряжения приводит к росту скорости перемещения ионов в межэлектродном пространстве. Вследствие этого уменьшается вероятность их рекомбинации и ток в цепи возрастает. По мере дальнейшего увеличения напряжения наступает момент (напряжение U_B), когда все образующиеся непосредственно под действием ионизирующих частиц ионы оказываются в состоянии достичь электродов и дальнейшее увеличение напряжения от U_B до U_C не приводит к росту силы тока в цепи. Ток, соответствующий этой области напряжений, называют током насыщения (участок *BC*). Если напряжение на электродах и дальше увеличивать, то сила тока вновь начинает возрастать, причем значительно быстрее, чем на участке *OB*.

Это новое возрастание сначала (при напряжениях, не намного превышающих U_C) вызвано только процессом так называемой ударной ионизации, заключающимся в том, что первично образующиеся ионы приобретают в электрическом поле детектора энергию, достаточную для осуществления при соударениях новых актов ионизации атомов и молекул. Заметим, что ионы, образовавшиеся при ударной ионизации, в свою очередь могут вызвать ионизацию нейтральных атомов и молекул. При дальнейшем росте напряжения соударения ионов с молекулами начинают приводить не только к ионизации, но и к возбуждению молекул. Возбужденные молекулы, возвращаясь в основное состояние, испускают кванты света. Энергия этих квантов достаточна, чтобы обусловить выход электронов с анода и катода в результате фотоэффекта. Электроны, вылетающие с анода, под действием электрического поля быстро возвращаются на анод, а электроны, покинувшие катод, перемещаются к аноду и участвуют в процессах соударения с молекулами и атомами газа, вызывая образование новых ионов. Фотоэффект имеет место не только на электродах, но и на компонентах газовой смеси. В итоге в рабочем объеме детектора образуется так называемый пространственный разряд, вследствие чего сила тока, проходящего через детектор, оказывается намного выше тока насыщения. Область *CD* называют областью газового усиления. Для характеристики газового усиления служит коэффициент газового усиления $k_{г\gamma}$:

$$k_{г\gamma} = n_{общ}/n_{п}, \quad (2.3)$$

где $n_{общ}$ — общее число ионов, образовавшихся в детекторе под действием ядерной частицы; $n_{п}$ — число первичных ионов.

При достижении напряжения U_D в детекторе возбуждается самостоятельный разряд и сила тока скачкообразно возрастает. Отметим, что подавать на детектор напряжение, равное или большее, чем U_D , нельзя, так как любой детектор, в котором был возбужден самостоятельный разряд, быстро выходит из строя.

Для регистрации излучения используют две области напряжений: область $U_B U_C$, соответствующую току насыщения, и область $U_C U_D$, в которой имеет место газовое усиление. Детекторы, работающие в первой области, обычно называют *ионизационными камерами*, во второй — *счетчиками*. Оба эти типа детекторов используются в различных системах регистрации ядерных излучений.

Системы регистрации могут предназначаться для регистрации либо отдельных ядерных частиц или γ -квантов (*дифференциальные системы*), либо для регистрации потоков ядерных излучений (*интегральные системы*). С точки зрения радиотехники различие между обеими системами связано с разными скоростями стекания заряда с электродов детектора. Цепь, в которую включен ионизационный детектор (рис. 28), имеет эффективную емкость C и сопротивление R . При прохождении ионизационного тока накопленный на электродах заряд разряжается на сопротивлении R цепи. Время, за которое заряд на электродах уменьшается в e раз, равно произведению RC . Это произведение имеет размерность времени и называется *постоянной времени*. Если RC велико по сравнению со временем, проходящим между двумя последовательными попаданиями ядерных частиц в детектор, то достигается стационарный режим и вся система регистрирует наличие некоторого постоянного тока в цепи. Наоборот, если RC относительно мало, то аппаратура, соответствующим образом сконструированная, сможет фиксировать электрические импульсы от отдельных частиц. Значения R и C можно в определенных границах менять, поэтому любой ионизационный детектор пригоден для включения в схемы регистрации обоих типов.

На практике ионизационные камеры используют чаще в интегральных системах регистрации, счетчики — в дифференциальных. Причины разграничения областей применения двух типов ионизационных детекторов состоят в следующем. В случае интегральных систем регистрируемый ток должен быть прямо пропорционален числу попавших в объем детектора ядерных частиц или γ -квантов. Такая пропорциональность существует только при регистрации токов насыщения. Ток насыщения $i_{\text{нас}}$ можно найти так: допустим, что в ионизационную камеру за 1 с попадает n частиц, каждая со средней энергией \bar{E} МэВ. Число пар ионов $n_{\text{нас}}$ (соответствующих току насыщения), которые образуются в камере за 1 с, равно

$$n_{\text{нас}} = \bar{E} \cdot 10^6 n / 34. \quad (2.4)$$

Принимая во внимание, что заряд одного электрона равен $1,60 \times 10^{-19}$ Кл, а 1 Кл/с — это 1 А, получаем ток насыщения (А):

$$i_{\text{нас}} = \frac{1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 10^6 \bar{E} n}{34} = 4,7 \cdot 10^{-15} \bar{E} n. \quad (2.5)$$

Из формулы (2.5) следует, что ионизационный ток, вызываемый прохождением одной частицы ($n = 1$), очень мал и для того, чтобы регистрация отдельных частиц ионизационной камерой стала возможной, его необходимо значительно усилить.

Измерение очень слабых токов представляет довольно сложную проблему, поэтому ионизационные камеры обычно включают в интегральные системы регистрации. Такие приборы (токовые ионизационные камеры) нашли широкое применение для дозиметрии γ - и β -излучений высокой проникающей способности.

Для того чтобы обеспечить возможность работы ионизационной камеры в интегральных системах, значение RC должно быть достаточно велико. С этой целью в цепь включают высокоомное сопротивление $R = 10^{11}$ — 10^{12} Ом. При таких больших R даже очень малые токи, протекающие через ионизационную камеру, создают падение напряжения на сопротивлении, составляющее около 1 В, которое относительно просто зарегистрировать.

Пример 24. Рассчитаем ионизационный ток $i_{\text{нас}}$ в камере и падение напряжения ΔU , если в камеру за 1 с попадает 10^3 β -частиц кальция -45. Сопротивление $R = 10^{11}$ Ом. Размеры камеры таковы, что пробеги всех β -частиц укладываются в ее объеме. Препарат находится внутри камеры, и поэтому ослабления β -излучения стенками камеры не происходит.

Из табл. П.1 находим, что для кальция-45 $E_{\text{max}} = 0,256$ МэВ. Согласно (1.3).

$$\bar{E} = 0,4E_{\text{max}} = 0,4 \cdot 0,256 = 0,102 \text{ МэВ.}$$

Подставляя это значение в формулу (2.5), находим

$$i_{\text{нас}} = 4,7 \cdot 10^{-15} \cdot 0,102 \cdot 10^3 = 4,8 \cdot 10^{-13} \text{ А.}$$

Заметим, что с помощью гальванометров трудно надежно регистрировать столь малые токи.

Рассчитаем падение напряжения ΔU на сопротивлении R :

$$\Delta U = i_{\text{нас}}R = 4,8 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{11} = 0,048 \text{ В.}$$

Такое падение напряжения уже может быть зарегистрировано с достаточной степенью точности.

Для специальных целей применяются ионизационные камеры, работающие в дифференциальных системах (импульсные ионизационные камеры). Такие камеры используются, например, при регистрации осколочных ядер, обладающих большой энергией и высокой ионизирующей способностью, при определении энергии α -частиц (в α -спектрометрии) и в некоторых других случаях.

Электрические импульсы, возникающие при прохождении ядерных частиц через счетчик, достаточно велики, что, как уже пояснялось, связано с механизмом газового усиления. Поэтому счетчики можно применять в тех случаях, когда необходимо обнаружить попадание в детектор каждой отдельной частицы или γ -кванта. Значение параметра RC для дифференциальных систем со счетчиком как детектором излучения должно быть относительно мало, вследствие чего нагрузочное сопротивление подбирают равным не более чем 10^7 — 10^8 Ом.

В заключение отметим, что приведенные рассуждения об областях

применения детекторов, работающих в дифференциальных и интегральных системах регистрации, справедливы не только для ионизационных, но и для других методов регистрации излучений (в частности, сцинтилляционных). При проведении химических исследований с использованием радиоактивных индикаторов чаще всего применяются импульсные детекторы — счетчики.

2. Принцип работы газовых счетчиков

Счетчики, работа которых основана на ионизационном методе регистрации излучений, заполняют газовой смесью определенного состава, поэтому их часто называют газовыми счетчиками. Схема включения счетчика изображена на рис. 30. Как уже говорилось, прохождение ядерной частицы через счетчик вызывает появление импульса электрического тока. Этот импульс в свою очередь создает мгновенное падение напряжения (импульс напряжения) на нагрузочном сопротивлении R . Если построить график зависимости амплитуды импульса при регистрации частицы определенной энергии от напряжения на электродах счетчика, то получится кривая, представленная на рис. 31.

Как видно из сравнения рис. 29 с рис. 31, изменения силы тока и амплитуды импульса от напряжения описываются аналогичными кривыми. В частности, при напряжении $U_1 U_2$ амплитуда импульса остается постоянной (рис. 31), что соответствует области плато BC на рис. 29 (режим работы ионизационной камеры). Рис. 29 использовался для анализа работы токового детектора (см. § 1,1 этой главы). Применительно к импульсным детекторам — счетчикам лучше говорить не о силе протекающего через них тока, а об амплитуде импульсов, и поэтому для анализа работы счетчиков следует обратиться к рис. 31.

Рассмотрим область газового усиления, соответствующую напряжениям

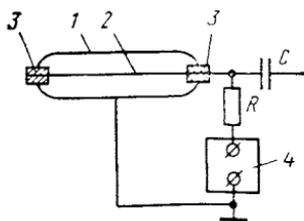


Рис. 30. Схема включения газового счетчика:

1 — катод; 2 — анод; 3 — изоляторы; 4 — источник высокого стабилизированного напряжения; R — нагрузочное сопротивление; C — конденсатор

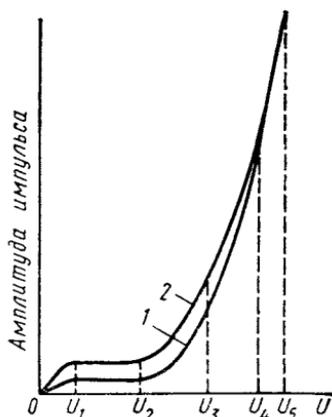


Рис. 31. Зависимость амплитуды импульса, V при регистрации частицы с энергией E (1) и $2E$ (2) от напряжения U на электродах ионизационного детектора

U_2U_5 . В ней можно выделить три характерных участка. На участке U_2U_3 газовое усиление обусловлено только процессами ударной ионизации. Увеличение амплитуды импульса на этом участке напряжений за счет газового усиления строго пропорционально числу актов первичной ионизации. Это означает, в частности, что в любой точке на участке U_2U_3 отношение амплитуд импульсов, вызванных двумя различными ядерными частицами, зависит только от соотношения между энергиями, израсходованными этими частицами внутри детектора. Счетчик, работающий в области напряжений U_2U_3 , называют *пропорциональным*, а саму область напряжений U_2U_3 — *областью пропорциональности*. На участке напряжений U_3U_4 амплитуда импульса продолжает увеличиваться. Хотя она по-прежнему зависит от числа актов первичной ионизации, но прямая пропорциональность нарушается. Участок напряжений U_3U_4 называют *областью ограниченной пропорциональности*.

При росте напряжения выше U_4 газовое усиление обусловлено не только ударной ионизацией, но и, во все возрастающей степени, процессами фотозффекта. Амплитуда импульса в данной области напряжений перестает зависеть от числа первично образующихся ионов и, следовательно, от энергии регистрируемых частиц. Например, один акт первичной ионизации может вызвать в этой области такой же импульс, как и 1000 первичных актов. Область напряжений U_4U_5 называют *областью Гейгера*, а счетчики, работающие при таких напряжениях, — по имени их создателей *счетчиками Гейгера — Мюллера*. Независимость амплитуды импульса от энергии ионизирующей частицы делает счетчики Гейгера — Мюллера особенно удобными для регистрации β -частиц, обладающих непрерывным спектром энергий.

Счетчик обычно представляет собой металлический цилиндр, играющий роль катода, по оси которого натянута металлическая нить — анод. Радиусы катода и анода сильно различаются между собой — первый составляет, как правило, 1—2 см, второй — несколько сотых миллиметра. Напряженность электрического поля вблизи нити на 2—3 порядка выше, чем около стенок цилиндра, и поэтому становится возможным подбирать такие напряжения, при которых область газового усиления охватывает только ближайшее к нити пространство. С ростом напряжения на электродах счетчика область газового усиления постепенно расширяется от нити к катоду, поэтому амплитуда импульса увеличивается с ростом напряжения на детекторе.

3. Счетная характеристика счетчиков

Итак, амплитуда импульса, возникающего в счетчике под действием ионизирующей частицы, зависит от напряжения на электродах, а для пропорциональных счетчиков — и от энергии частицы. Подаваемое на счетчик напряжение всегда колеблется в некоторых пределах, а энергии отдельных частиц могут сильно различаться между собой (например, у β -радиоактивных нуклидов). Поэтому для того чтобы работа счетчика была удовлетворительна, необходимо среди других условий соблюдать следующие два. Во-первых, любая ионизирующая

щая частица должна возбуждать в счетчиках только один импульс и, во-вторых, регистрирующее устройство должно срабатывать на каждый возникающий в детекторе импульс. Если эти условия выполнены, то число импульсов, регистрируемых в единицу времени от одного из того же радиоактивного препарата (так называемая *скорость счета*), остается постоянным в некоторой области напряжений, подаваемых на счетчик. Эта область напряжений и является рабочей областью счетчика.

Для нахождения рабочей области напряжений снимают, используя препарат с постоянной радиоактивностью, счетную характеристику счетчика — зависимость скорости счета импульсов от приложенного напряжения. Типичная счетная характеристика газового счетчика приведена на рис. 32.

В точке U_A , соответствующей началу счета, начинается регистрация импульсов. Область, отвечающую напряжениям $U_B U_C$, называют *плато* счетной характеристики. У некоторых типов газовых счетчиков плато начинается практически сразу же (через 10—15 В) после напряжения начала счета. Регистрируемая скорость счета в области плато может несколько увеличиваться с ростом напряжения на счетчике, что объясняется появлением ложных импульсов, образующихся, например, за счет эмиссии вторичных электронов с катода. Поэтому в области плато счетная характеристика часто имеет небольшой наклон. Количественно наклон плато счетной характеристики (%) оценивают по формуле

$$\Delta I = \frac{\Delta I / I}{\Delta U} 100, \quad (2.6)$$

где ΔI — увеличение скорости счета I при изменении напряжения на счетчике на ΔU В. Счетная характеристика тем лучше, чем больше плато по протяженности и чем меньше его наклон. Длина плато и его наклон зависят от того, в каком режиме — пропорциональном или гейгеровском — работает счетчик, и от его конструктивных особенностей. У лучших счетчиков наклон плато практически отсутствует, а протяженность плато достигает 400—500 В. Счетчик считается пригодным для работы, если наклон плато счетной характеристики и его протяженность не выходят за пределы, указанные в паспорте счетчика.

Рабочее напряжение U_p , при котором ведут измерение на счетчике, рекомендуется выбирать в середине плато и постоянно (не реже 1 раза в 2—3 сут) контролировать положение рабочего напряжения на плато счетной характеристики.

По своему внешнему виду кривая, приведенная на рис. 32, напоминает график зависимости амплитуды импульса от напряжения (см. рис. 31). Это сходство иногда приводит к путанице. Следует иметь в виду, что сходство между кривыми чисто формальное. Если на

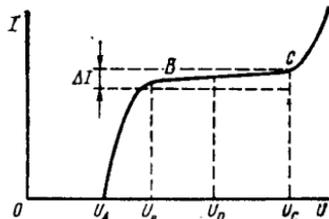


Рис. 32. Счетная характеристика счетчика:

I — скорость счета импульсов;
 U — напряжение на счетчике;
 U_A — напряжение начала счета;
 U_p — рабочее напряжение;
 BC — область плато

рис. 31 речь идет об изменении амплитуды импульса, вызванного прохождением через детектор одной ядерной частицы, то на рис. 32 — о числе регистрируемых в единицу времени импульсов, причем соответствующие им амплитуды могут быть как равны, так и различны.

4. Фон и разрешающее время счетчиков

Фон счетчика и разрешающее время регистрирующего прибора являются основными факторами, лимитирующими соответственно минимальное и максимальное значения скоростей счета, которые могут быть зарегистрированы с желаемой точностью.

Фоном называют показания прибора в отсутствие исследуемых источников излучения. Фон счетчика обусловлен рядом факторов: космическим излучением, самопроизвольными разрядами в счетчике (ложные импульсы), наличием радиоактивных веществ в материале счетчика, радиоактивными загрязнениями рабочих помещений, присутствием в воздухе радионуклидов (эманаций и др.). От уровня фона зависит предел обнаружения излучения с помощью данного счетчика: чем меньше фон, тем ниже и предел обнаружения. Поэтому стараются снизить фон счетчика до возможно более низких значений. В частности, счетчики экранируют свинцом толщиной в несколько сантиметров, используя для этих целей так называемый защитный домик. Такой домик полностью защищает счетчик от действия внешних α - и β -излучателей и значительно ослабляет γ -излучение. Таким образом, главными факторами, обуславливающими фон счетчика, находящегося в домике, являются космическое излучение, радиоактивные загрязнения конструкционных материалов и ложные импульсы.

Фон счетчиков зависит от их конструкции, а также от срока службы, увеличиваясь с течением времени. В паспорте, прилагаемом к каждому счетчику, указывается среднее значение его фона. Например, у счетчиков Гейгера — Мюллера, помещенных в свинцовый домик, фон составляет 10—100 имп/мин. Специальными методами фон удается довести до значений меньших, чем 1 имп/мин. Если найденное значение фона выше паспортного, то либо счетчик вышел из строя, либо внутрь защитного домика попали радиоактивные загрязнения. Именно для того, чтобы избежать загрязнений поверхностей внутри домика, в него не рекомендуется вносить открытых радиоактивных препаратов, а необходимо предварительно покрывать их лаком, специальными пленками и т. п.

Определение фона проводят при тех же условиях, что и измерение радиоактивности препарата. Поэтому, измеряя фон, следует помещать в домик пустой держатель образцов. Если регистрируемая скорость счета значительно превышает скорость счета фона (в 50—100 раз или более), то можно ограничиться измерением фона в начале и конце работы. При более низких уровнях скорости счета и особенно в тех случаях, когда скорость счета препарата соизмерима со скоростью счета фона, каждое измерение препарата следует сопровождать измерением фона.

Разрешающим временем τ счетчика или регистрирующей установки в целом называют минимальный промежуток времени между двумя последовательными импульсами, которые регистрируются раздельно. Разрешающее время имеет размерность секунда на импульс или минута на импульс, однако обычно его выражают в секундах или минутах. Обусловленные разрешающим временем потери при регистрации импульсов складываются из потерь за счет разрешающего времени отдельных блоков регистрирующего устройства. Разрешающее время счетчиков Гейгера — Мюллера составляет примерно 10^{-2} — 10^{-1} с, а усилительных блоков — от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ с для приборов разных типов. Общее разрешающее время регистрирующего устройства определяется, в конечном счете, разрешающим временем того из блоков, для которого τ максимально.

Пусть суммарное число частиц, попадающих в счетчик за единицу времени, например за 1 с, равно I_c , а измеренное прибором число частиц $I_{изм}$. Произведение $I_{изм} \tau$ показывает, на какую долю секунды регистрирующее устройство утрачивает способность к счету, поэтому среднее число незарегистрированных частиц составит $I_c I_{изм} \tau$. Сумма зарегистрированных и незарегистрированных частиц должна равняться полному числу частиц I_c , так что

$$I_c = I_{изм} + I_c I_{изм} \tau. \quad (2.7)$$

Из полученного выражения следует

$$\tau = (I_c - I_{изм}) / (I_c I_{изм}). \quad (2.8)$$

Для определения разрешающего времени прибора измеряют, например, серию препаратов с известным содержанием радионуклида в каждом. По результатам измерений строят график зависимости скорости счета препаратов $I_{изм}$ (без вычета фона) от содержания радиоактивного вещества в них. При малых скоростях счета, когда произведение $I_c I_{изм} \tau$ ничтожно мало, скорость счета прямо пропорциональна содержанию радионуклида, в дальнейшем наблюдается отступление от линейности (рис. 33). Экстраполируя прямолинейный участок экспериментальной кривой, можно для каждого зарегистрированного значения скорости счета $I_{изм}$ определить полное число попавших в счетчик частиц и рассчитать τ по формуле (2.8).

Как уже говорилось, произведение $I_{изм} \tau$ равно доле незарегистрированных импульсов. Чем меньше разрешающее время τ , тем большее число импульсов в единицу времени может зарегистрировать данный детектор. По значению произведения $I_{изм} \tau$ можно судить, следует ли вводить поправ-

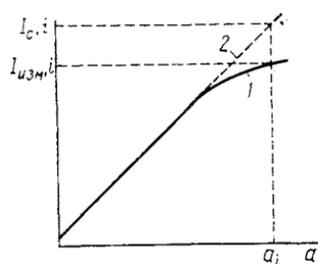


Рис. 33. Определение разрешающего времени установки со счетчиком импульсов:

1 — экспериментально определяемая кривая зависимости измеренной скорости счета $I_{изм}$ от абсолютной активности препарата a ; 2 — график зависимости полного числа частиц, попадающих в счетчик, I_c от a ; $I_{c,i}$ и $I_{изм,i}$ — соответственно полное число попавших в счетчик частиц и число зарегистрированных частиц при измерении препарата активностью a_i .

ку на разрешающее время в показаниях регистрирующего устройства. Обычно поправку учитывают в тех случаях, когда доля незарегистрированных импульсов превышает 1%. Для счетчика Гейгера — Мюллера этому условию, например, соответствуют скорости счета 3000—6000 имп/мин (50—100 имп/с).

Скорость счета I_c , исправленную на разрешающее время, вычисляют по формуле

$$I_c = I_{изм} / (1 - I_{изм}\tau), \quad (2.9)$$

где $I_{изм}$ — суммарная скорость счета препарата вместе с фоном, зарегистрированная прибором. Фон I_ϕ вычитают из суммарной скорости счета препарата с фоном после введения поправки на разрешающее время:

$$I = I_c - I_\phi. \quad (2.10)$$

Величину I иногда называют также *истинной скоростью счета*.

5. Пропорциональные счетчики

В § 1, 2 этой главы отмечалось, что пропорциональные счетчики и счетчики Гейгера — Мюллера работают в различных областях газового усиления; поэтому механизмы регистрации ядерных излучений этими детекторами существенно различаются.

Каждый первичный ион, образовавшийся под действием ионизирующей частицы в пропорциональном счетчике, вызывает образование так называемой *ионной лавины* (коэффициент газового усиления для пропорционального счетчика равен 10^2 — 10^4). Прямая пропорциональная зависимость между энергией ионизирующей частицы, израсходованной на ионизацию, и амплитудой возникшего под действием частицы импульса будет иметь место, если отдельные ионные лавины не взаимодействуют между собой, так что амплитуда общего импульса равна алгебраической сумме амплитуд импульсов отдельных ионных лавин. Лавины действительно развиваются в пропорциональном счетчике независимо друг от друга, так как из-за сильной неоднородности электрического поля они образуются только в очень небольшой области около анода, а объем, приходящийся на одну лавину, крайне мал. Конечно, ионизация газа частицей может произойти в любой точке внутри счетчика, однако перемещение первичных ионов через область, в которой отсутствует газовое усиление, вносит небольшой вклад в общий импульс и практически не влияет на его амплитуду.

Каждая образующаяся вблизи анода в области газового усиления лавина ионов состоит как из электронов, так и из положительно заряженных ионов. Электроны обладают большей подвижностью, чем положительные ионы, и поэтому достигают анода намного быстрее, чем положительные ионы — катода. Длительность импульса определяется временем собирания всех ионов. Нарастание амплитуды импульса за счет перемещения электронов происходит за 10^{-6} с, а общая длительность импульса, обусловленная временем собирания положительных ионов, составляет $\sim 10^{-3}$ с.

Если бы для регистрации импульса было необходимо собрать все электроны и положительные ионы, то разрешающее время пропорционального счетчика было бы велико и он был бы пригоден только для измерения небольших скоростей счета. Однако в действительности оказывается возможным использовать для регистрации не весь импульс, а только ту его часть, которая обусловлена прохождением электронов и формируется за 10^{-6} с. Поэтому разрешающее время пропорциональных счетчиков очень мало; с их помощью можно измерять приблизительно до 10^5 имп/с. Возможность регистрации столь высоких скоростей счета — одно из важных достоинств пропорциональных счетчиков.

Так как амплитуда импульса, возникающего в пропорциональном счетчике, пропорциональна энергии ионизирующей частицы, такой счетчик можно использовать в ядерной спектроскопии, т. е. для определения энергии ядерного излучения.

Широкому применению пропорциональных счетчиков как детекторов излучения в регистрирующих системах дифференциального типа мешает то, что степень газового усиления в них относительно мала, и результирующий импульс перед регистрацией приходится многократно усиливать. Поэтому пропорциональные счетчики используют главным образом для регистрации α -частиц (у α -частиц очень высока линейная ионизация при прохождении через чувствительный объем счетчика).

6. Счетчики Гейгера—Мюллера

Механизм регистрации. Процессы, формирующие импульс в гейгеровской области, были рассмотрены в § 1, 2 этой главы. Вследствие фотоэффекта амплитуда импульса в счетчике Гейгера — Мюллера не зависит от числа актов первичной ионизации и, следовательно, не может характеризовать энергию излучения, как в случае пропорциональных счетчиков. Коэффициент газового усиления для счетчиков Гейгера — Мюллера составляет 10^8 — 10^{10} ; лавины, вызванные одним первичным ионом, охватывают в данном случае некоторую область вокруг анода по всей его длине или целиком весь объем счетчика. Быстрое передвижение большого числа электронов к аноду вызывает резкое падение напряжения на счетчике, вследствие чего быстро уменьшается вероятность образования каждой последующей лавины.

Время, в течение которого все свободные электроны, возникающие в счетчике после прохождения частицы, собираются на аноде, составляет около $5 \cdot 10^{-7}$ с. За этот период относительно тяжелые положительные ионы практически не успевают сдвинуться с мест своего образования. Следовательно, после собирания всех электронов и регистрации электронного импульса нить счетчика остается окруженной чехлом положительных ионов. В результате возникает пространственный положительный заряд, который снижает напряжение на счетчике до значений более низких, чем отвечающие области Гейгера. Время собирания положительных ионов составляет $5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ (в зависимости от значения RC). Прежде чем счетчик вновь сможет

зарегистрировать новую частицу, должен пройти еще некоторый интервал времени, в течение которого происходит восстановление напряжения на электродах счетчика до уровня, соответствующего области Гейгера. В результате этих процессов собственное разрешающее время счетчика Гейгера — Мюллера составляет 10^{-2} — 10^{-4} с, что намного больше, чем разрешающее время пропорциональных счетчиков.

Нейтрализация положительных ионов на катоде сопровождается появлением в счетчике новых свободных электронов. Эти вторичные электроны могут возникать различными путями. Они либо непосредственно выбиваются ионами из материала катода, либо возникают при фотоэффекте под действием электромагнитного излучения, образующегося при рекомбинации ионов в нейтральные атомы и при переходе возбужденных молекул в основное состояние. Вторичные электроны могут породить новые ионные лавины и обусловить, таким образом, появление ложных импульсов. Каждый ложный импульс может, в свою очередь, вызвать возникновение новых ложных импульсов, в результате чего в счетчике будет возбужден непрерывный пространственный разряд, и счетчик станет нечувствителен к ядерным излучениям.

Появление ложных импульсов можно устранить за счет введения в газ, наполняющий чувствительный объем счетчика, специальных добавок. Такие счетчики получили название *самогасящихся счетчиков Гейгера—Мюллера*. Эти счетчики имеют разрешающее время около 10^{-4} с и пригодны для регистрации скоростей счета вплоть до $2 \cdot 10^3$ имп/с. В качестве добавок к инертному газу, наполняющему чувствительный объем счетчика (обычно таким газом служит аргон), используют или органические соединения (метан, пары этанола, пары эфира и др.), или галогены. Самогасящиеся счетчики, содержащие галоген, называют *галогенными счетчиками*.

При регистрации излучения сопротивление R (рис. 30) выбирают относительно небольшим (около 1 МОм), чтобы время восстановления потенциала нити было меньше или равно периоду собирания положительных ионов на катоде. Инертные газы имеют самые высокие, по сравнению с другими веществами, потенциалы ионизации, и поэтому во время перемещения к катоду все положительные ионы аргона при столкновениях легко передают свои положительные заряды молекулам добавки, например молекулам этанола, так что атомы инертных газов остаются нейтральными. В результате к катоду подходит лавина, состоящая только из положительно заряженных молекул этанола.

Существенно, что молекулы веществ, выбираемых в качестве добавок, расходуют избыточную энергию преимущественно на диссоциацию, а не высвечивают ее в форме электромагнитного излучения. Рекомбинация положительно заряженных ионов этанола на катоде сопровождается распадом нейтральных молекул и образованием газов простого состава (CO , CO_2 и др.). К образованию таких же газов приводит поглощение молекулами этилового спирта квантов электромагнитного излучения, так как для разрушения молекул добавки требуется небольшая энергия (значительно меньшая той, которая необходима

для выбивания электронов с катода). Таким образом устраняются факторы, способствующие возникновению непрерывного разряда в счетчике за счет фотоэффекта. В результате разряд в счетчике прекращается, и только после восстановления напряжения на его электродах счетчик вновь готов к регистрации ядерных излучений.

Регистрация ионизирующих частиц в самогасящихся счетчиках сопровождается расходом гасящего вещества, поэтому счетчики с органическими добавками способны зарегистрировать 10^7 — 10^8 имп. В галогенных счетчиках расход гасящего вещества не происходит, так как образующиеся на катоде свободные атомы галогена рекомбинируют. Ресурс работы галогенных счетчиков значителен и достигает 10^{10} имп.

Протяженность плато галогенных счетчиков, как правило, не превышает 100 В, а наклон плато составляет 0,1—0,5%. Счетные характеристики галогенных счетчиков значительно хуже, чем счетчиков с органическими добавками, имеющих протяженность плато до 400 В, а наклон плато — до 0,02%. Однако область плато на счетных характеристиках галогенных счетчиков лежит в интервале напряжений 350—500 В, в то время как для счетчиков с органическими добавками этот диапазон составляет 1200—1800 В. Обеспечить стабильную работу счетчиков при более низких напряжениях технически проще, поэтому галогенные счетчики получили большое распространение.

Эффективность к β - и γ -излучению. Счетчики Гейгера — Мюллера обладают различной эффективностью к β - и γ -излучению. *Эффективностью детектора* ϵ к данному виду излучения называют вероятность того, что частица или квант, проникшие в чувствительный объем детектора, вызовут в нем процессы, позволяющие провести регистрацию этой частицы или кванта. Эффективность ϵ выражается отношением числа частиц или квантов I_c , вызвавших процессы, позволяющие провести их регистрацию, к полному числу частиц или квантов $I_{\text{полн}}$, попавших в чувствительный объем детектора за время регистрации:

$$\epsilon = I_c / I_{\text{полн}}. \quad (2.11)$$

Эффективность часто выражают в процентах.

В общем случае число импульсов $I_{\text{изм}}$, измеряемое детектором, несколько меньше числа частиц I_c , попавших в него и вызвавших соответствующие процессы, так как часть частиц не регистрируется из-за наличия разрешающего времени детектора. Эффективность от разрешающего времени не зависит. Эффективность счетчиков Гейгера—Мюллера к β -частицам близка к 100%, так как каждая β -частица, попавшая в рабочий объем счетчика, практически всегда вызывает акты ионизации газа, а в области Гейгера для возникновения ионной лавины достаточно появления в счетчике хотя бы одной пары ионов.

В отличие от β -частиц γ -кванты обладают очень низкой ионизирующей способностью, и поэтому эффективность счетчика Гейгера—Мюллера к γ -квантам составляет от нескольких десятых процента до 1—2%. При регистрации γ -квантов ионы внутри счетчика появляются главным образом за счет взаимодействия γ -квантов с материалом катода, причем в зависимости от энергии квантов образуются фото- и (или)

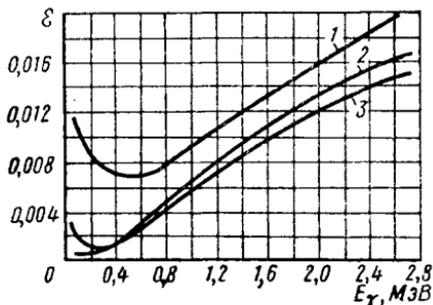


Рис. 34. Зависимость эффективности ϵ счетчиков Гейгера—Мюллера от энергии γ -квантов при оптимальной толщине катодов из различных материалов:

1 — свинец; 2 — алюминий; 3 — латунь

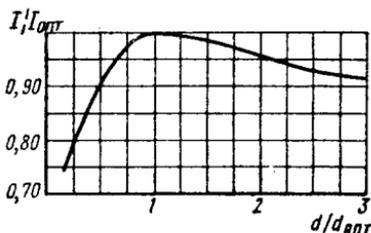


Рис. 35. Изменение отношения скорости счета I γ -квантов, регистрируемых счетчиком с катодом толщиной d , к скорости счета I_{opt} , регистрируемой счетчиком при оптимальной толщине катода d_{opt} , в зависимости от отношения d/d_{opt}

комптоновские электроны, а если энергия γ -квантов выше 1,02 МэВ, то происходит и образование пар электрон-позитрон (см. гл. 1, § 2, 4).

Эффективность счетчиков Гейгера—Мюллера к γ -квантам зависит от энергии квантов, материала и толщины катода счетчика. Чем выше порядковый номер атомов, составляющих катод, и чем больше толщина катода, тем выше вероятность взаимодействия и, следовательно, эффективность счетчика. Поэтому с ростом толщины катода эффективность к γ -квантам возрастает, при некоторой (оптимальной) толщине достигает максимума, а затем уменьшается вследствие того, что поглощается все более значительная доля электронов, образовавшихся при взаимодействии γ -квантов с веществом катода. Для γ -квантов с энергией в 1 МэВ при оптимальной толщине катода из латуни или алюминия эффективность счетчика составляет всего 0,5%, а для γ -квантов с энергией в 0,5 МэВ не превышает 0,2%. Значения эффективности для данных условий измерения можно найти из эмпирических графиков, приведенных на рис. 34 и 35.

Различия в механизмах образования ионов под действием заряженных частиц и γ -квантов находят отражение в особенностях конструктивного оформления счетчиков, предназначенных для регистрации излучения соответствующего типа и энергии. Перейдем к рассмотрению этих конструктивных особенностей.

Счетчики Гейгера — Мюллера для регистрации β -частиц. Как было сказано, практически каждая β -частица, проникающая в чувствительный объем счетчика, может быть зарегистрирована. Так как β -излучение обладает сравнительно низкой проникающей способностью, стенки счетчиков, предназначенных для регистрации β -частиц, делают по возможности тонкими. На рис. 36 изображены важнейшие типы β -счетчиков. Для регистрации β -излучения со средними и высокими значениями максимальной энергии используют цилиндрические β -счетчики типа СТС и СБМ со стальными стенками толщиной 40—

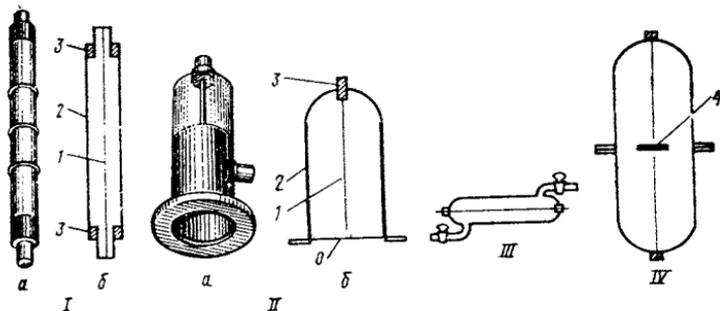


Рис. 36. Счетчики Гейгера—Мюллера:

1 — цилиндрический β - или γ -счетчик; а — общий вид; б — схема устройства; 1 — анод; 2 — катод; 3 — изолятор; II — торцовый счетчик; а — общий вид; б — схема устройства; О — окно; 1 — анод; 2 — катод; 3 — изолятор; III — счетчик внутреннего наполнения для измерения β -излучения паров и газов, введенных внутрь счетчика; IV — 4 π -счетчик; 4 — радиоактивный препарат

60 мг/см². Для регистрации β -излучения низких энергий применяют торцовые счетчики типа СБТ, МСТ, СИ, БФЛ и другие с тонкими слюдяными окошками толщиной 1—5 мг/см². Основные характеристики β -счетчиков даны в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Основные параметры некоторых цилиндрических счетчиков β -излучения

Тип счетчика	Толщина стенок, мг/см ²	Рекомендуемое рабочее напряжение на счетчике, В	Наименьшая протяженность плато счетной характеристики, В	Допустимый наклон плато, % на 1 В	Ресурс работы, нмп
СТС-5	40—48	450	80	0,125	1 · 10 ⁹
СТС-6	45—60	450	80	0,125	1 · 10 ⁹
СБМ-10	45—60	400	100	0,15	1 · 10 ¹⁰

Таблица 4. Основные параметры некоторых торцовых счетчиков β -излучения

Тип счетчика	Диаметр окна, мм	Толщина окна, мг/см ²	Рекомендуемое рабочее напряжение на счетчике, В	Наименьшая протяженность плато счетной характеристики, В	Допустимый наклон плато, % на 1 В	Ресурс работы, нмп
СБТ-13	37	3	450	70	0,15	1 · 10 ¹⁰
МСТ-17	20	3—5	1700	150	0,05	6 · 10 ⁷
СИ-2Б	40	3—5	1750	150	0,05	1 · 10 ⁷
СИ-3Б	38	3	1650	150	0,03	5 · 10 ⁷
Т-25-БФЛ	25	1—2,5	1350	250	0,015	5 · 10 ⁸

Пример 25. Рассчитаем, какая доля β -излучения, испускаемого препаратами фосфора-32 и серы-35, поглощается в стенках счетчика СТС-6. Толщину стенок счетчика примем равной $d = 0,060 \text{ г/см}^2$ (табл. 3).

Максимальный пробег R_{\max} β -излучения ^{35}S в алюминии, рассчитанный по формуле (1.12), равен $0,03 \text{ г/см}^2$ (см. пример 3). Приближенно можно принять, что пробег β -излучения ^{35}S в материале стенок счетчика (нержавеющая сталь) также будет $0,03 \text{ г/см}^2$. Так как для ^{35}S $R_{\max} < 0,06 \text{ г/см}^2$, то, следовательно, β -излучение ^{35}S полностью поглощается в стенках счетчика и не регистрируется им.

Из табл. П.1 находим, что для β -излучения ^{32}P $E_{\max} = 1,711 \text{ МэВ}$. Максимальный пробег β -излучения ^{32}P найдем также по формуле (1.12):

$R_{\max} = -0,11 + \sqrt{0,0121 + 0,27 \cdot 1,711^2} = 0,785 \text{ г/см}^2$. Так как толщина стенок счетчика меньше, чем $0,3 R_{\max}$ β -излучения ^{32}P , то можно считать, что ослабление β -излучения ^{32}P происходит в них по экспоненциальному закону [формула (1.20)]. Доля поглощенного излучения ΔI равна

$$\Delta I = (I_0 - I_d)/I_0 = 1 - e^{-\mu d}.$$

Из табл. П.4 путем линейной интерполяции находим, что массовый коэффициент ослабления μ для фосфора-32 равен

$$\mu = 7,1 + \frac{1,711 - 1,50}{1,75 - 1,50} (5,8 - 7,1) = 6,0 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Следовательно, для β -излучения ^{32}P

$$\Delta I = 1 - e^{-6,0 \cdot 0,060} \approx 0,30.$$

Рассмотренный пример показывает, что счетчик СТС-6 не регистрирует β -излучение серы-35, и поэтому при регистрации такими счетчиками β -излучения препаратов фосфора-32 можно не учитывать наличия в них примеси радионуклидов, испускающих β -излучение низкой энергии (например, примеси серы-35).

Радиоактивность газов ($^{14}\text{CO}_2$, НТ и др.) измеряют при помощи счетчиков внутреннего наполнения (см. рис. 36). Радиоактивный газ вместе с газом, наполняющим счетчик, вводят внутрь счетчика. Параметры работы счетчиков внутреннего наполнения зависят от состава и давления наполняющего газа и в каждом отдельном случае должны определяться экспериментально.

Иногда необходимо зарегистрировать все β -частицы, испускаемые препаратом. Такие задачи возникают, например, при экспериментальном определении абсолютной активности препарата. С этой целью используют 4π -счетчики, которые регистрируют частицы, испускаемые препаратом в любом направлении пространства, т. е. в полный телесный угол 4π . В 4π -счетчиках радиоактивный препарат помещают в специальном держателе внутрь счетчика, после чего счетчик наполняют рабочей газовой смесью (например, метаном). При работе с 4π -счетчиками стремятся создать такие условия, чтобы коэффициент регистрации можно было считать равным единице.

Счетчики Гейгера — Мюллера для регистрации γ -квантов. Все β -счетчики регистрируют и γ -кванты, но с очень небольшой эффективностью (десятые доли процента и ниже). Поэтому для регистрации γ -квантов применяют специальные γ -счетчики, имеющие некоторые конструктивные особенности по сравнению с цилиндрическими β -счетчиками. Корпус γ -счетчиков обычно изготавливают из стекла, на внутренней поверхности которого находится сетка из никеля или тон-

кий слой меди или вольфрама. Никелевая сетка или слой металла служит катодом. У γ -счетчиков толщина стеклянной стенки вместе с покрытием, играющим роль катода, составляет примерно 300 мг/см^2 . Делать γ -счетчики с большей толщиной стенок нецелесообразно: если место образования фото- или комптоновского электрона будет расположено слишком глубоко, то электрон не сможет проникнуть в чувствительный объем счетчика и вызвать возникновение ионных лавин. Эффективность γ -счетчика к γ -излучению не превышает 0,03. Промышленность выпускает разнообразные счетчики для регистрации γ -квантов типов СИ-10БГ, ВС-8, МС-6, СИ-1Г и др.

Для того чтобы оценить эффективность γ -счетчика с толщиной стенок d к γ -излучению с энергией E_γ , можно воспользоваться графиками, приведенными на рис. 34 и 35. Из графика на рис. 34 для данного значения E_γ находят эффективность при оптимальной толщине катода ($\epsilon_{\text{опт}}$). Далее оценивают максимальный пробег R_{max} комптоновских и фотоэлектронов, приближенно принимая, что их максимальная энергия равна энергии γ -квантов. Полагая, что оптимальная толщина катода $d_{\text{опт}}$ должна равняться максимальному пробегу R_{max} , рассчитывают отношение $d/d_{\text{опт}}$. Наконец, из графика рис. 35 находят поправку, учитывающую уменьшение эффективности за счет отклонения толщины катода от оптимальной.

Пример 26. Оценим эффективность счетчика Гейгера—Мюллера с толщиной стенок 60 мг/см^2 к γ -излучению ^{51}Cr .

Радионуклид ^{51}Cr испускает γ -кванты с энергией $0,32 \text{ МэВ}$ (см. табл. П.1). Из графика рис. 34 находим, что при оптимальной толщине катода эффективность $\epsilon_{\text{опт}}$ счетчика Гейгера—Мюллера к γ -квантам с энергией $0,32 \text{ МэВ}$ составляет приблизительно $0,001$ ($0,1\%$). Чтобы оценить, насколько действительная толщина катода отличается от оптимальной, определим максимальный пробег комптоновских электронов с энергией, равной энергии γ -квантов. Линейная интерполяция значений R_{max} , приведенных в табл. П.4, дает $R_{\text{max}} = d_{\text{опт}} \approx 84 \text{ мг/см}^2$. Далее рассчитываем $d/d_{\text{опт}} = 60/84 = 0,7$. Из графика (рис. 35) находим, что такому значению $d/d_{\text{опт}}$ соответствует $1/I_{\text{опт}} = 0,97$. Эффективность к γ -квантам счетчика с реальной толщиной катода будет равна

$$\epsilon = \epsilon_{\text{опт}} (1/I_{\text{опт}}) = 0,001 \cdot 0,97 \approx 0,001.$$

Выраженное в долях единицы значение эффективности ϵ входит как один из множителей в величину ϕ [формула (2.1)]. Так как для γ -квантов ϵ не превышает $0,03$, значение ϕ также много меньше 1. Таким образом, при работе с γ -счетчиками Гейгера—Мюллера приходится пользоваться препаратами, имеющими сравнительно высокую абсолютную активность. В исследованиях методом радиоактивных индикаторов γ -счетчики Гейгера—Мюллера используют редко.

7. Полупроводниковые детекторы

Рассмотренные ионизационные детекторы имеют ту общую особенность, что в чувствительном объеме происходит взаимодействие регистрируемого излучения с газами (или парами). Если газ в ионизационном детекторе заменить на твердое вещество, то характер физических процессов, сопровождающих поглощение излучения в чувст-

вительном объеме детектора, принципиально сохранится. Существует целый ряд причин, по которым такая замена представляется целесообразной. В последнее время все большее распространение получают ионизационные детекторы, в которых рабочей средой служат полупроводниковые материалы (германий, кремний и др.). Такие детекторы получили название *полупроводниковых*.

Полупроводниковые материалы являются достаточно хорошими изоляторами, что позволяет поддерживать между электродами детектора высокое напряжение. Энергия образования ионов (энергия ионизации) во многих полупроводниках невелика. Так, в германии и кремнии она составляет, соответственно, 3,5 и 2,8 эВ, что примерно в 10 раз ниже, чем энергия ионизации в газе. Поэтому при полном поглощении излучения в полупроводниковом детекторе образуется значительно большее число носителей заряда, чем в газе, и ток, возникающий под действием приложенного напряжения, в полупроводниковом детекторе значительно выше, чем в газовом (при прочих равных условиях). Это обстоятельство особенно важно при определении энергии ядерного излучения. Носители заряда (электроны и дырки), возникающие в полупроводнике под действием излучения, обладают высокой подвижностью (во много раз превосходящей подвижность ионов в газе). Поэтому время полного собирания носителей заряда в полупроводниковых детекторах очень мало (составляет около 10^{-7} с), а их разрешающее время намного ниже, чем газовых детекторов. Таким образом, полупроводниковые детекторы можно использовать для регистрации высоких скоростей счета. Немаловажное достоинство полупроводниковых детекторов состоит в том, что они значительно компактнее газовых. Связано это с тем, что пробег ядерных частиц в твердом теле много короче, чем в газе.

Для регистрации ядерных излучений применяют полупроводники с *n-p*-переходом, т. е. содержащие слой, в котором соприкасается полупроводник с электронным типом проводимости (*n*-полупроводник) и полупроводник с дырочным типом проводимости (*p*-полупроводник). Отметим, что обычно в полупроводниковом материале *n*- и *p*-проводимость обеспечивают за счет введения различных примесных атомов, являющихся, соответственно, донорами и акцепторами электронов. Под действием разности потенциалов, приложенной к электродам полупроводникового детектора, электроны и дырки, возникающие при взаимодействии излучения с рабочим материалом детектора, движутся через *n-p*-переход к соответствующим электродам, и в цепи возникает электрический ток (этот ток отвечает току насыщения ионизационного детектора). Прохождение тока через сопротивление *R* приводит к формированию импульса напряжения, который далее усиливают и регистрируют.

Смысл использования граничного слоя, отвечающего *n-p*-переходу, состоит в том, что он препятствует самопроизвольной диффузии электронов в *p*-зону, а дырок — в *n*-зону полупроводника. Однако в каждом полупроводниковом детекторе через *n-p*-переход протекает так называемый темновой ток, появление которого связано с тепловыми колебаниями атомов. Темновой ток вносит большой вклад в «шум»

полупроводникового детектора. Для того чтобы понизить темновой ток, детектор охлаждают до низкой температуры (обычно — до температуры кипения жидкого азота). Охлаждение полупроводникового детектора необходимо и для того, чтобы замедлить диффузию примесных атомов, приводящую к «размазыванию» границы n — p -перехода и ухудшению рабочих характеристик детектора. Необходимость охлаждения многих полупроводниковых детекторов является их существенным недостатком. К тому же стоимость этих детекторов намного выше, чем рассмотренных в предыдущих разделах ионизационных газовых камер и счетчиков, и поэтому они применяются только для целей спектрометрии ядерных излучений (см. § 5 этой главы).

§ 3. СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

1. Принципы конструкции регистрирующей аппаратуры со сцинтилляционными детекторами

В основе работы сцинтилляционного детектора лежит способность некоторых материалов — *сцинтилляторов* — преобразовывать энергию ядерных излучений в фотоны — кванты видимого или ультрафиолетового светового излучения. Отдельная вспышка света, вызванная прохождением через сцинтиллятор ядерной частицы или γ -кванта, получила название *сцинтилляции*.

В сцинтилляционных детекторах для подсчета сцинтилляций используют *фотоэлектронные умножители* (ФЭУ). Использование ФЭУ дает возможность провести регистрацию отдельных световых импульсов, вызванных прохождением через сцинтиллятор α - и β -частицы или γ -кванта, в результате чего сцинтилляционные детекторы можно использовать в регистрирующих системах дифференциального типа. Детектор излучения в этом случае называют *сцинтилляционным счетчиком*. Блок-схема регистрирующего прибора со сцинтилляционным счетчиком дана на рис. 37.

Кванты света (фотоны), возникающие в материале сцинтиллятора 1, попадают на фотокатод ФЭУ 4. Для увеличения доли света, пере-

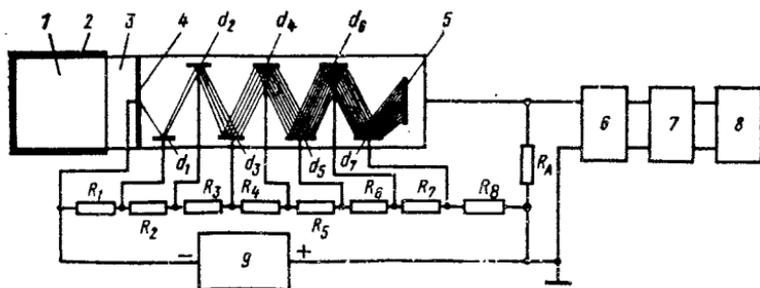


Рис. 37. Блок-схема регистрирующего прибора со сцинтилляционным счетчиком:

d_1, \dots, d_7 — диноды; R_A — анодная нагрузка; R_1, \dots, R_8 — сопротивления делителя напряжения

даваемой от мест возникновения фотонов в сцинтилляторе к фотокатоду, сцинтиллятор окружают отражателем 2, изготовленным, например, из α -оксида алюминия. Для передачи фотонов от сцинтиллятора на фотокатод в ряде случаев используют светопровод 3, выполненный, например, из плексигласа. Наличие светопровода обеспечивает более равномерное распределение фотонов по всей площади фотокатода, что улучшает стабильность работы детектора. Роль фотокатода 4 выполняет полупрозрачный слой фоточувствительного вещества, нанесенный с внутренней стороны на торец стеклянного баллона ФЭУ. Внутри баллона поддерживается высокий вакуум. Фотокатод должен быть хорошим эмиттером электронов. Таким свойством обладает сурьмянистый цезий Cs_3Sb ; его и используют обычно в качестве фоточувствительного вещества.

Внутри ФЭУ между фотокатодом и анодом 5 расположены диноды d_1, d_2, d_3, \dots , также покрытые слоем вещества с малой работой выхода электронов. Фотокатод, как правило, несет отрицательный потенциал относительно земли. Диноды и анод имеют положительные потенциалы относительно фотокатода, причем потенциал каждого последующего динода в направлении от фотокатода к аноду более положителен, чем потенциал предыдущего. Система динодов обеспечивает первичное усиление электрического импульса, который образуется в ФЭУ под действием вспышки света, возникающего в сцинтилляторе. Дальнейшее усиление импульса происходит в усилителе 6. Блок-схема регистрирующего прибора со сцинтилляционным счетчиком может включать дискриминатор 7. Дискриминатор пропускает через себя электрические импульсы, амплитуда которых соответствует порогу дискриминации, т. е. больше (или меньше) определенного напряжения, установленного на этом приборе. Порог дискриминации можно варьировать при помощи соответствующего переключателя. Прошедшие через дискриминатор импульсы попадают на электронный блок регистрации 8. Источником высоковольтного постоянного напряжения, необходимого для работы ФЭУ, служит блок питания 9.

2. Механизм регистрации

Световые импульсы возникают в сцинтилляторе только под действием заряженных частиц. При регистрации γ -квантов возникновение светового импульса обусловлено электронами, образующимися в сцинтилляторе по механизму фотоэффекта (фотоэлектроны), комптоновского рассеяния (комpton-электроны) и образования пар электрон-позитрон (см. гл. 1, § 2, 4).

При движении через сцинтиллятор заряженная частица расходует энергию на ионизацию и возбуждение молекул и атомов окружающей среды. Энергия ионизации и возбуждения далее частично превращается в тепловую, а при наличии в кристаллической решетке дефектов (собственных или примесных) частично высвечивается в виде квантов электромагнитного излучения (фотонов). Для повышения дефектности сцинтилляционных кристаллов в них обычно вводят специальные добавки — *активаторы*.

Процесс испускания поглощенной веществом энергии путем эмиссии фотонов называется *люминесценцией*. Сцинтиллятор как детектор излучения тем лучше, чем большую эффективность преобразования энергии ядерных частиц в фотоны он обеспечивает. Для сцинтилляторов, обычно используемых в сцинтилляционных счетчиках, доля поглощенной энергии, преобразованной в световую, составляет от 0,2 до 30%.

Сцинтилляторы различаются между собой по длительности периода высвечивания фотонов. Чем меньше длительность высвечивания, тем меньше разрешающее время сцинтилляционного счетчика. У обычно используемых сцинтилляторов время высвечивания составляет от 10^{-5} до 10^{-9} с.

Материал сцинтиллятора должен быть прозрачен к собственному излучению. Обычно не удается полностью избежать поглощения собственного светового излучения в сцинтилляторе (реабсорбции). Наличие реабсорбции ограничивает максимальные размеры любого сцинтиллятора. Если сцинтиллятор мало прозрачен и сильно поглощает возникающие в нем фотоны, то его можно использовать только в виде тонкой пленки и применять для регистрации α -частиц, имеющих небольшой пробег. Таковы, например, сцинтилляторы на основе ZnS.

Наконец, спектральный состав света, выходящего из сцинтиллятора, должен по возможности ближе соответствовать спектральной характеристике фотокатода ФЭУ, так как фотоэмиссия электронов с катода происходит только под действием фотонов определенной энергии.

При регистрации с помощью сцинтилляционного счетчика α - и β -частиц число фотонов в каждом световом импульсе прямо пропорционально энергии, которую частица израсходовала в детекторе. Таким образом, если полный пробег частиц уложился в сцинтилляторе, то световой импульс будет прямо пропорционален полной энергии частиц. В случае γ -квантов число фотонов, составляющих отдельную сцинтилляцию, пропорционально энергии фото- и комптоновских электронов при условии, что пробег электронов полностью уложился в сцинтилляторе. Максимальная энергия фото- и комптоновских электронов пропорциональна энергии γ -квантов, вызывающих появление этих электронов, поэтому при регистрации γ -квантов некоторые (самые большие) световые импульсы пропорциональны начальной энергии регистрируемого излучения.

Тот факт, что в сцинтилляторах интенсивность отдельного светового импульса пропорциональна энергии ядерной частицы или γ -кванта, позволяет широко использовать такие детекторы в приборах, предназначенных для определения энергии радиоактивных излучений (в ядерной спектроскопии).

Под действием светового импульса, образующегося в сцинтилляторе, происходит эмиссия электронов с фотокатода ФЭУ и возникает первичный электронный импульс. Из-за наличия электрического поля между фотокатодом и динодами первичные электроны направлены перемещаются и попадают на первый динод. Перемещение в

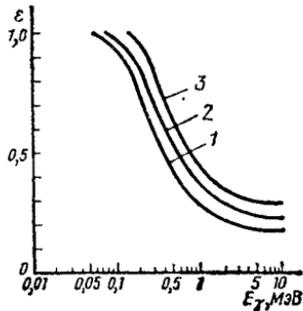


Рис. 38. Зависимость эффективности ε сцинтилляционного счетчика к γ -квантам различных энергий при разных расстояниях h , см, от препарата до кристалла (кристалл NaI, активированный таллием, диаметр кристалла 38 мм и высота 25,4 мм):

1 — $h=2$; 2 — $h=10$; 3 — $h=\infty$

электрическом поле сопровождается появлением у первичных электронов дополнительной энергии. Поэтому из первого динода выбиваются вторичные электроны в количестве большем, чем было первичных электронов. Вторичные электроны тоже ускоряются электрическим полем и, попадая на второй динод, выбивают из него новую порцию дополнительных электронов и т. д., пока электронная лавина не достигнет анода. Число электронов умножается от динода к диноду, в результате чего общий коэффициент усиления электронного потока в ФЭУ достигает 10^5 — 10^6 (сравните с коэффициентом газового усиления в пропорциональных счетчиках и в счетчиках Гейгера — Мюллера). Таким образом, проходя через систему динодов, электрический импульс достигает размера, при котором становится возможным его дальнейшее усиление радиотехнической схемой и последующая регистрация.

Одно из достоинств сцинтилляционных счетчиков — малое разрешающее время, которое значительно ниже, чем у любых газовых счетчиков. Действительно, время пролета электронной лавины через ФЭУ очень мало и составляет 10^{-7} — 10^{-10} с. Разрешающее время сцинтилляционных счетчиков в целом зависит от продолжительности высвечивания фотонов и времени пролета электронов через ФЭУ и обычно не превышает 10^{-6} с, а в отдельных случаях достигает 10^{-9} с.

Другое преимущество сцинтилляционных счетчиков состоит в их высокой эффективности по отношению к регистрации как заряженных частиц, так и γ -квантов. Эффективность регистрации заряженных частиц равна практически 100%; для γ -квантов низких энергий она также может составлять 100%, а для γ -квантов средних и высоких энергий — 20—50%.

На рис. 38 приведены графики зависимости эффективности регистрации γ -квантов от их энергии при различных расстояниях между препаратом и детектором, полученные для конкретного сцинтиллятора.

При использовании сцинтилляционных детекторов следует считаться с наличием темнового тока ФЭУ. Темновым током называют ток, протекающий в цепи ФЭУ при отсутствии световых импульсов, падающих на фотокатод. В частности, электроны могут вырываться с поверхности фотокатода и динодов в результате тепловых колебаний и под действием приложенного напряжения. Кроме того, ускоренные электроны ионизируют и возбуждают остаточный газ и пары щелочного металла, всегда присутствующие внутри стеклянного баллона ФЭУ. Образующиеся в результате этих процессов положительные ионы движутся навстречу электронному току, попадают на диноды

и выбивают дополнительные электроны, которые включаются в механизм диодного усиления. Протекание темнового тока ФЭУ обуславливает регистрацию сцинтилляционным счетчиком так называемых *ложных* (или *шумовых*) импульсов. Число ложных импульсов, регистрируемых сцинтилляционным счетчиком, растет с увеличением подаваемого на ФЭУ напряжения.

Для снижения числа регистрируемых ложных импульсов можно воспользоваться тем, что амплитуда любого импульса, сформированного в ФЭУ, пропорциональна числу первичных электронов. Число первичных электронов, обусловленное прохождением через сцинтиллятор ионизирующей частицы, обычно намного выше, чем число первичных электронов, вызвавших появление ложного импульса. Поэтому амплитуды ложных импульсов будут меньше амплитуд полезных импульсов. С помощью дискриминатора удастся разделить импульсы по амплитудам и почти полностью избавиться от ложных импульсов, подавая на регистрирующий прибор только импульсы от ядерных частиц или γ -квантов.

3. Классификация сцинтилляторов. Характеристика основных сцинтилляторов

В настоящее время в распоряжении исследователя имеется весьма широкий набор сцинтилляторов. Сцинтилляторы различаются по таким важным характеристикам, как степень превращения энергии ионизирующей частицы в фотоны; степень реабсорбции; длительность периода высвечивания; спектральный состав светового излучения, составляющего сцинтилляцию. Регистрация каждого из видов излучения будет успешной только тогда, когда учтены специфические требования к сцинтилляторам, вытекающие из особенностей данного излучения (так, для регистрации γ -излучения, обладающего высокой проникающей способностью, необходимы сцинтилляторы больших размеров, имеющие низкую реабсорбцию. Понятно, что для различных целей оказываются наиболее подходящими разные сцинтилляторы.

Сцинтилляторы принято классифицировать следующим образом: 1) неорганические: $ZnS(Ag)$, $NaI(Tl)$, $CsI(Tl)$, $AgI(Sn)$ и др. (в скобках после формул указан активатор); 2) кристаллические органические: антрацен, транс-стильбен, нафталин и др.; 3) жидкие органические: растворы паратерфенила в ксилоле или диоксане, раствор паратерфенила в ксилоле, содержащий добавку дифенилгексатриена, и др.; 4) пластмассовые сцинтилляторы в виде твердых растворов; обычно изготавливаются на основе полистирола, в который перед полимеризацией вводят паратерфенил или некоторые другие ароматические соединения; 5) газообразные: ксенон и другие инертные газы.

Рассмотрим наиболее широко употребляемые сцинтилляторы. $ZnS(Ag)$. Обеспечивает самую высокую степень превращения энергии ионизирующих частиц в фотоны среди всех известных сцинтилляторов. Устойчив на воздухе, не нуждается в защитных покрытиях и очень удобен для регистрации α -частиц, обладающих низкой проникающей способностью. $ZnS(Ag)$ обладает сильной реабсорбцией,

поэтому используется в виде тонкого порошка. Из-за малой толщины этого сцинтиллятора его эффективность к β -частицам и γ -квантам мала, благодаря чему удается регистрировать практически только одни α -частицы при измерении препаратов, испускающих одновременно α -, β -частицы и γ -кванты.

NaI(Tl). Обеспечивает высокую степень превращения энергии ионизирующих частиц в фотоны. Прозрачен к собственному излучению и может быть получен в виде монокристаллов больших размеров. Один из наиболее распространенных сцинтилляторов для регистрации γ -квантов. Это объясняется тем, что сцинтиллятор содержит тяжелый элемент иод ($Z = 53$), а вероятность взаимодействия γ -квантов с атомами, приводящая к появлению заряженных частиц, растет с ростом Z (гл. 1, § 2, 4). Из-за гигроскопичности NaI сцинтиллятор неустойчив на воздухе и требует специальных покрытий, изолирующих его поверхность от влаги, что, однако, практически не создает препятствий для регистрации γ -квантов, так как последние обладают достаточной высокой проникающей способностью.

Антрацен. Степень превращения энергии заряженных частиц в фотоны максимальна по сравнению с другими органическими кристаллами, хотя и ниже, чем у только что рассмотренных неорганических сцинтилляторов. Сравнительно легко могут быть получены большие монокристаллы, которые обладают низкой реабсорбцией. Антрацен пригоден для регистрации α - и β -частиц; при регистрации γ -квантов его эффективность мала, в частности, потому, что он состоит из атомов с малыми Z .

Жидкие сцинтилляторы. При использовании жидких сцинтилляторов измеряемый препарат можно вводить непосредственно в сцинтиллятор или в растворенном виде, или в виде суспензии. Благодаря этому удастся регистрировать практически все излучение, испускаемое препаратом, что особенно важно при работе с малыми активностями и при регистрации излучений низкой энергии (например, β -излучения трития и углерода-14).

Пластмассовые сцинтилляторы. Эти сцинтилляторы легко обрабатываются, имеют низкое давление пара и могут применяться в вакууме. Тонкие пластмассовые сцинтилляторы применяют для регистрации β -частиц при наличии γ -фона.

4. Фон и счетная характеристика сцинтилляционного счетчика

Важная особенность сцинтилляционных детекторов состоит в том, что регистрируемый ими фон увеличивается с ростом подаваемого на ФЭУ напряжения очень быстро, так что в некоторой области напряжений скорость счета фона $I_{\text{ф}}$ становится выше, чем скорость счета радиоактивного препарата за вычетом фона I . Поэтому прежде чем говорить о счетной характеристике сцинтилляционного счетчика, следует рассмотреть причины, от которых зависит его фон.

Фон сцинтилляционного счетчика обусловлен, во-первых, теми же факторами, которые были указаны при обсуждении фона газовых

счетчиков, во-вторых, наличием ложных импульсов, обусловленных темновым током ФЭУ, и, в-третьих, существованием в ряде сцинтилляторов явления послесвечения. Действие всех этих факторов, а также высокая эффективность сцинтилляционных счетчиков к излучениям разных типов приводит к тому, что фон сцинтилляционных счетчиков, как правило, намного выше, чем у газовых счетчиков. Так, средний фон сцинтилляционного счетчика с кристаллом NaI(Tl) объемом около 20 см^3 при напряжении на ФЭУ около 800 В равен приблизительно 1000 имп/мин .

Как видно из рис. 39, уже при сравнительно небольших напряжениях, подаваемых на ФЭУ, фактором, в основном определяющим общий фон сцинтилляционного счетчика, является темновой ток. Поэтому, чтобы снизить фон, нужно прежде всего уменьшить темновой ток.

Так как фон сцинтилляционного счетчика очень быстро растет с увеличением напряжения, подаваемого на ФЭУ, в качестве счетной характеристики детекторов этого типа целесообразно рассматривать зависимость скорости счета препарата без фона I от напряжения на ФЭУ. Сначала определяют зависимость скорости счета препарата с фоном I_c и скорости счета фона I_ϕ от подаваемого на ФЭУ напряжения, затем строят график зависимости I от напряжения. При построении счетной характеристики обычно поступают так. При каждом заданном на ФЭУ напряжении измеряют и I_c и I_ϕ , а затем рассчитывают I . При таком порядке измерений разброс значений, связанный с тем, что трудно дважды подавать на ФЭУ строго одинаковое напряжение, минимален.

Вид счетной характеристики сцинтилляционного счетчика зависит от материала и размера сцинтиллятора, а также от типа регистрируемого излучения. Рассмотрим более подробно факторы, определяющие вид счетных характеристик при регистрации ядерных излучений различных типов. При этом будем учитывать, что, как было показано, амплитуды импульсов в сцинтилляционном детекторе пропорциональны энергетическим потерям излучения в сцинтилляторе. Вызвать срабатывание электронного регистрирующего устройства способны только импульсы, амплитуды которых превышают некоторое пороговое значение $V_{\text{пор}}$.

Если на сцинтилляционном счетчике проводят измерение α -излучения, то амплитуды возникающих импульсов для каждой группы α -частиц лежат в некоторой относительно узкой области от V_{min} до V_{max} . При увеличении подаваемого на ФЭУ напряжения амплитуды всех импульсов растут (за счет возрастания коэффициента усиления диодной системы ФЭУ). При этом для α -частиц практически любых энергий можно зафиксировать момент, когда амплитуды всех обусловленных ими импульсов превысят $V_{\text{пор}}$. Начиная с этого напряжения U_n , все импульсы, вызванные прохождением α -частиц через

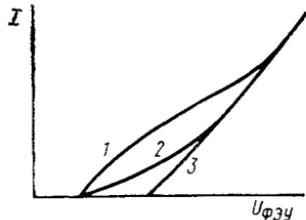


Рис. 39. Зависимость скорости счета импульсов β -радиоактивного препарата с фоном (1), фона (2) и теплового шума (3) от напряжения на ФЭУ

сцинтиллятор, будут фиксироваться счетной аппаратурой. Указанное напряжение U_n на ФЭУ будет соответствовать началу плато на счетной характеристике сцинтилляционного детектора.

При регистрации β -частиц с непрерывным спектром энергии в сцинтилляционном счетчике возникают импульсы с набором амплитуд, охватывающим область от 0 до некоторого значения V_{\max} . Те импульсы, амплитуды которых ниже порогового значения $V_{\text{пор}}$, не вызывают срабатывания регистрирующего устройства и поэтому не фиксируются. С ростом подаваемого на ФЭУ напряжения амплитуды всех импульсов увеличиваются, вследствие чего и доля импульсов, фиксируемых электронным блоком регистрации, также растет. Одновременно возрастает вклад в регистрируемую активность шумовых импульсов; амплитуды шумовых импульсов также охватывают область от 0 до некоторого значения V_{\max} .

Если энергия β -частиц достаточно велика и амплитуды импульсов, обусловленных их прохождением через сцинтиллятор, в среднем значительно выше, чем амплитуды шумовых импульсов, то на счетной характеристике можно определить область плато. В противном случае плато обнаружить не удастся.

При регистрации γ -излучения сцинтилляционным счетчиком счетная характеристика может иметь плато, когда энергии γ -квантов достаточно велики и используется сцинтиллятор столь больших размеров, что γ -кванты практически полностью в нем поглощаются.

Таким образом, в одних случаях на счетной характеристике сцинтилляционных счетчиков плато может быть экспериментально обнаружено, в других случаях плато нет.

5. Выбор оптимального режима работы сцинтилляционного счетчика

Скорость счета, регистрируемая сцинтилляционным счетчиком при измерении радиоактивности данного препарата, зависит от трех факторов: напряжения, подаваемого на ФЭУ, коэффициента усиления усилителя и порога дискриминации. Отметим, что увеличение напряжения на ФЭУ и коэффициента усиления усилителя приводит к росту амплитуд всех импульсов (как фоновых, так и связанных с радиоактивным излучением регистрируемого препарата). Соотношение между I и $I_{\text{ф}}$ можно изменять путем введения определенного порога дискриминации, учитывая, что амплитуды импульсов, обусловленных термоэмиссией электронов с поверхности катода и динодов (при достаточно больших энергиях регистрируемых излучений), в среднем заметно меньше амплитуд импульсов, вызванных прохождением через сцинтиллятор излучения исследуемого препарата.

Оптимальный режим работы сцинтилляционного счетчика находят следующим образом. Устанавливают небольшое или среднее (около 100) значение коэффициента усиления, обеспечивающее увеличение амплитуд импульсов до напряжений, способных вызвать срабатывание электронного регистрирующего устройства. Напряжение порога дискриминации предварительно устанавливают в середине шкалы дискриминатора (например, 50 В). При фиксированном значе-

нии коэффициента усиления и порога дискриминации выбирают рабочее напряжение на ФЭУ.

Выбор рабочего напряжения на ФЭУ при наличии плато счетной характеристики не представляет трудности: как и в случае газовых счетчиков, рекомендуется устанавливать рабочее напряжение, соответствующее середине плато.

Сложнее обстоит дело, когда на счетной характеристике нет плато. Тогда для выбора рабочего напряжения применяют специальные критерии. Существуют разные критерии оптимального выбора условий регистрации. Иногда, например, оптимальными считают такие условия регистрации (в частности, такое напряжение на ФЭУ), при которых достигает максимума функция I^2/I_{ϕ} . Если используется этот критерий оптимальности, то поступают следующим образом. Установив выбранные значения коэффициента усиления и порога дискриминации, определяют скорости счета I_c и I_{ϕ} при различных напряжениях на ФЭУ. Рассчитывают значения $I = I_c - I_{\phi}$. По полученным данным строят график зависимости величины I^2/I_{ϕ} от напряжения на ФЭУ. Напряжение, соответствующее максимуму полученной кривой, принимают за рабочее.

Установив рабочее напряжение на ФЭУ, приступают к определению оптимального значения порога дискриминации. Для этого можно воспользоваться той же функцией, которая применялась при выборе рабочего напряжения на ФЭУ. Практически поступают следующим образом. Установив выбранное ранее рабочее напряжение на ФЭУ и усиление, определяют скорости счета I_c и I_{ϕ} при различных значениях порога дискриминации. По полученным данным строят соответствующие кривые и из них находят оптимальное значение порога дискриминации, как это показано на рис. 40. Найденный на рис. 40 порог дискриминации составляет 15 В.

Заметим, что в случае, когда энергии регистрируемых частиц или γ -квантов малы (например, при регистрации β -излучения трития) и вызываемые ими импульсы соизмеримы по амплитудам с шумовыми, дискриминатор не используют, а для уменьшения I_{ϕ} сцинтилляционный детектор и ФЭУ охлаждают с помощью специального устройства. С понижением температуры на каждые 10° вероятность термоэмиссии электронов с фотокатода и динодов уменьшается примерно вдвое.

Следует подчеркнуть, что оптимальный режим работы сцинтилляционных счетчиков меняется в зависимости от типа и энергии ядерного излучения. Если счетная характеристика не имеет плато, то для получения воспроизводимых данных требуется хорошая стабилизация высокого напряжения, подаваемого на ФЭУ.

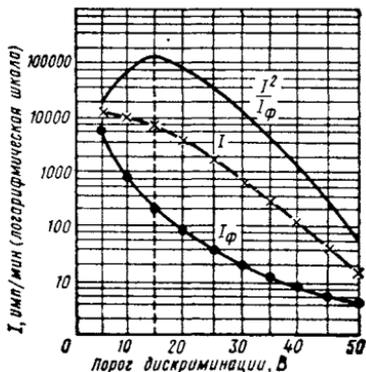


Рис. 40. Определение оптимального порога дискриминации на основании результатов измерения значений I и I_{ϕ} при различных значениях порога дискриминации

При работе с радиоактивными индикаторами наиболее широкое применение нашли установки для регистрации излучения, работающие в дифференциальном режиме. Детекторами излучения в них являются счетчики — газовые или сцинтилляционные. Каждая установка для регистрации излучений (называемая *радиометрической установкой* или *радиометрическим прибором*) содержит специальный блок, обеспечивающий регистрацию электрических сигналов, которые возникают в детекторе под действием излучений. Этот блок называется блоком регистрации. Кроме того, радиометрическая установка обязательно должна включать высоковольтный выпрямитель, обеспечивающий питание газового счетчика или ФЭУ. Амплитуды импульсов, поступающих из детектора, не всегда достаточно велики, чтобы непосредственно вызвать срабатывание блока регистрации. Вследствие этого импульсы со счетчиков обычно подают на специальный электронный усилитель, в котором амплитуды импульсов усиливаются (до 10^3 раз и более). На практике обычно применяют так называемые линейные усилители, обеспечивающие одинаковую кратность усиления различных по амплитуде импульсов. Такие усилители пригодны не только в радиометрических установках для измерения скоростей счета, но и в спектрометрической аппаратуре.

В ряде случаев (например, при работе со сцинтилляционными детекторами) установка для регистрации излучений может содержать дискриминатор. Он дает возможность различать импульсы с разными амплитудами; в частности, как уже говорилось, использование дискриминатора позволяет снизить фон, обусловленный темновым током. Заметим, что при измерении скорости счета использование дискриминатора необязательно, так как весьма большие изменения амплитуд импульсов практически не влияют на результаты регистрации.

Итак, лабораторная установка для регистрации импульсов должна включать, как минимум, следующие блоки: детектор излучения (счетчик), усилитель, блок регистрации, источник высокого напряжения и, в ряде случаев, дискриминатор. Существует большое число различных приборов для регистрации излучения. Получили распространение, в частности, радиометрические установки (радиометры) типа ПП-8, которые могут использоваться для работы как с газовыми, так и со сцинтилляционными счетчиками (рис. 41). Регистрирующий блок этих установок представляет собой пересчетное устройство, работающее на специальных электронных лампах — декатронах. Декатрон — это многоэлектродная радиолампа, наполненная неоном. Положение места разряда (а следовательно, и визуально видимой области свечения) на катодной системе декатрона зависит от числа поступивших в декатрон электрических сигналов. При последовательной подаче сигналов на декатрон положение места свечения перемещается по окружности, причем для того, чтобы оно прошло по всей окружности и вернулось на исходную позицию, необходима подача на декатрон десяти импульсов. В пересчетном устройстве радиометра ПП-8 содержится 5 декатронов. Как только место разряда на катодной

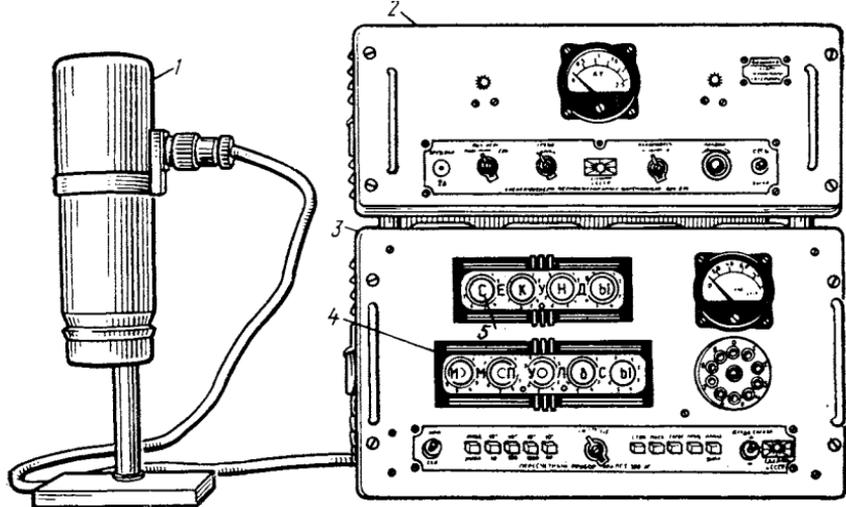


Рис. 41. Радиометрическая установка ПП-8 в комплекте со сцинтилляционным счетчиком:

1 — блок сцинтилляционного датчика УСС-1; 2 — высоковольтный выпрямитель ВСВ-2 или ВСВ-3; 3 — пересчетный и регистрирующий блок ПСТ-100; 4 — декароны; 5 — электронные часы

системе первого декарона опишет полную окружность, на второй декарон поступает один электрический сигнал, и положение места свечения на катодной системе второго декарона смещается на одно деление. В результате второй декарон фиксирует число десятков импульсов, поступающих в блок регистрации. Аналогично третий декарон фиксирует число сотен импульсов, четвертый — тысяч и, наконец, пятый — число десятков тысяч импульсов. Таким образом, в радиометре ПП-8 используется декадный пересчет импульсов.

Пересчетное устройство на декаронах удобно в работе. Его разрешающее время не превышает 10^{-5} с. Большое достоинство блока регистрации радиометра ПП-8 состоит в наличии в нем электронного секундомера, причем можно автоматически останавливать счет по прошествии 10, 100 или 1000 с или после набора 10^3 , 10^4 , 10^5 или 10^6 имп.

На внешней панели пересчетного устройства радиометра ПП-8 имеется стрелочный прибор, измеряющий интегральную скорость счета с точностью $\pm 10\%$. По его показаниям можно провести предварительную оценку скорости счета.

Имеются пересчетные приборы, в которых для регистрации числа импульсов использованы электролюминесцентные индикаторные лампы с загорающимися цифрами. К числу таких приборов относится пересчетный блок «Искра» (рис. 42). Прибор позволяет регистрировать число импульсов, поступивших в него в течение заданного интервала времени, или измерять время набора определенного числа импульсов, а также находить интервалы времени между двумя импульсами. Пуск, остановка и сброс показаний могут осуществляться авто-

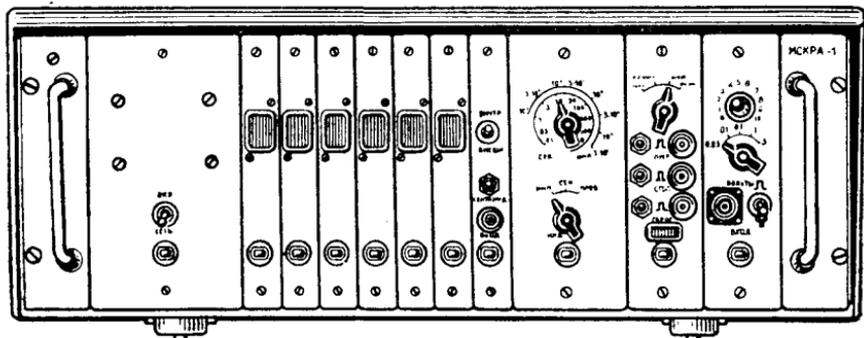


Рис. 42. Декадный полуавтоматический цифровой электронный пересчетный блок «Искра»

матически, вручную (с помощью кнопок) или внешними импульсами тока. В блоке «Искра» применен, как и в установке ПП-8, декадный пересчет импульсов.

Показания лабораторных радиометрических установок не всегда стабильны во времени, что связано с колебаниями напряжения, снимаемого с выпрямителя, с изменением состава газовой смеси счетчиков и с рядом других причин. При проведении длительных экспериментов рекомендуется учитывать поправки на нестабильность радиометрической аппаратуры. Для этого используют стандартные препараты, содержащие радионуклид со столь большим периодом полураспада, что изменением его активности за все время работы можно пренебречь. Желательно, чтобы спектр излучения этого препарата был близок к спектру излучения измеряемого образца.

Контроль стабильности работы радиометрической установки с помощью стандартного препарата заключается в следующем. При проведении измерений каждый раз вместе с определением скорости счета исследуемого препарата I (за вычетом фона) находят в строго идентичных условиях и скорость счета стандартного препарата $I_{ст}$, исправленную на фон. Если различия значений $I_{ст}$, найденных в разное время, выходят за пределы погрешностей измерений, то можно сделать вывод, что радиометрическая установка работает нестабильно. В этом случае в результаты определений I вносят поправки на нестабильность работы радиометрической установки.

Значения поправок находят из следующих соображений. Пусть скорости счета исследуемого и стандартного препаратов, измеренные в момент времени t_1 , оказались равны (с учетом фона), соответственно I_1 и $I_{ст,1}$, а измеренные в момент t_2 — I_2 и $I_{ст,2}$. (Заметим, что речь может идти как об измерении одного и того же исследуемого препарата, так и разных, но приготовленных строго одним и тем же способом.) Очевидно, что нестабильность работы радиометрической установки одинаково скажется на результатах определения скорости счета как исследуемых, так и стандартных препаратов. Обозначим через $I_{исп,2}$ скорость счета препарата, которая была бы получена при этих изме-

рениях, если бы регистрирующая установка работала стабильно. Тогда можно записать:

$$I_{\text{исп. 2}}/I_2 = I_{\text{ст. 1}}/I_{\text{ст. 2}} \quad \text{или} \quad I_{\text{исп. 2}} = I_2 (I_{\text{ст. 1}}/I_{\text{ст. 2}}). \quad (2.12)$$

Отношение

$$\chi_{\text{стаб}} = I_{\text{ст. 1}}/I_{\text{ст. 2}} \quad (2.13)$$

представляет собой поправку на нестабильность работы радиометрической установки.

Пример 27. Для определения периода полураспада радионуклида проводили измерения скорости счета в течение времени, обеспечивающего снижение регистрируемой активности препарата приблизительно в 4 раза (другими словами, продолжительность измерений составила около двух периодов полураспада). Всего измерения заняли 39 сут, поэтому постоянно использовали стандартный препарат содержащий радионуклиды $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ (период полураспада материнского ^{90}Sr составляет 28,4 г). Результаты измерений представлены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5. Результаты измерений скоростей счета (имп/мин) фона и стандартного и исследуемого препаратов при определении периода полураспада порядка нескольких дней

№ измерения	Время, прошедшее с начала измерений, t , сут	Скорость счета фона I_{Φ}	Скорость счета стандартного препарата с фоном $I_{\text{с. ст}}$	Скорость счета исследуемого препарата с фоном $I_{\text{с}}$	Скорость счета стандартного препарата без фона $I_{\text{ст}}$	Скорость счета исследуемого препарата без фона I	Значение поправки $\chi_{\text{стаб}}$	Скорость счета препарата без фона с учетом поправки $I_{\text{исп}}$
1	0	65	3265	8745	3200	8680	1	8680
2	4	50	3910	9010	3840	8960	0,83	7450
3	9	43	2923	5653	2880	5610	1,11	6240
4	18	85	3285	4425	3200	4340	1	4340
5	25	40	3400	3610	3360	3570	0,95	3390
6	32	54	2834	2384	2780	2330	1,15	2680
7	39	60	3580	2370	3520	2310	0,91	2100

Из приведенных в табл. 5 значений $I_{\text{с. ст}}$ можно заключить, что установка работает нестабильно. Поэтому в экспериментальные значения скоростей счета исследуемого препарата необходимо, воспользовавшись формулой (2.12), ввести соответствующие поправки. Пересчет всех значений I будем вести, приняв за исходную скорость счета стандартного препарата значение, найденное в измерении № 1, т. е. $I_{\text{ст}} = 3200$ имп/мин. (В принципе любое из найденных значений $I_{\text{ст}, i}$ можно принять за исходное, так как все наши измерения относительные, а не абсолютные). Для измерения № 2 поправка $\chi_{\text{стаб}}$ равна

$$\chi_{\text{стаб}} = I_{\text{ст. 1}}/I_{\text{ст. 2}} = 3200/3840 = 0,833,$$

а значение

$$I_{\text{исп. 2}} = I_2 \chi_{\text{стаб}} = 8960 \cdot 0,833 = 7450 \text{ имп/мин.}$$

Соответственно для измерения № 3

$$\chi_{\text{стаб}} = 3200/2880 = 1,11 \text{ и } I_{\text{исп. 3}} = 5610 \cdot 1,11 = 6240 \text{ имп/мин.}$$

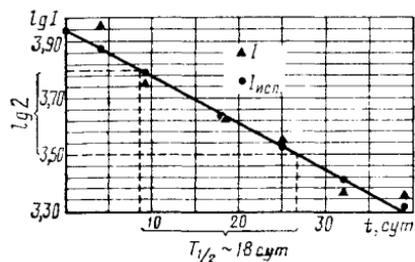


Рис. 43. Определение периода полураспада по скорректированным данным

периментальных данных период полураспада был бы определен с большой погрешностью (14—22 сут). Идентифицировать радионуклид по такому результату невозможно.

Следует отметить, что нередко для учета нестабильности работы радиометрической аппаратуры во времени оказывается целесообразным не вводить поправку в значение регистрируемой активности препарата, выраженной в импульсах в минуту, а определять регистрируемые активности в долях активности стандартного образца, находя для каждого момента времени отношение $I/I_{ст}$. Это отношение свободно от погрешностей, связанных с нестабильной работой аппаратуры. Легко видеть, что величины $I_{исп}$ и $I/I_{ст}$ пропорциональны между собой.

§ 5. СЦИНТИЛЛЯЦИОННАЯ γ -СПЕКТРОСКОПИЯ

При проведении исследований с использованием радиоактивных индикаторов нередко возникают задачи идентификации радионуклида, определения радиохимической чистоты или радионуклидного состава препарата. Для решения таких задач часто достаточно определить набор энергий излучения, испускаемого радиоактивными ядрами образца, т. е. получить данные об энергетическом спектре. Для целей спектроскопии ядерного излучения пригодны полупроводниковые, пропорциональные и сцинтилляционные детекторы, причем наибольшее распространение получили сцинтилляционные детекторы. С помощью сцинтилляционных детекторов можно проводить спектроскопию как α - и β -частиц, так и γ -квантов. Однако в радиохимической практике и в работах с применением радиоактивных индикаторов в химии наиболее широко используется спектроскопия γ -излучения (γ -спектроскопия). Проведение спектроскопии α - и β -частиц связано с рядом трудностей, которые в γ -спектроскопии отсутствуют. Следует отметить, что α - и β -распады чаще всего сопровождаются испусканием γ -квантов, и поэтому нужную информацию об излучении нуклида почти всегда можно получить из γ -спектроскопических исследований.

Измерение γ -спектров облегчается тем, что вероятность взаимодействия γ -квантов с веществом мала (по сравнению с α - и β -частицами),

Найденные аналогичным образом для других измерений значения $\chi_{стаб}$ и $I_{исп,i}$ приведены в двух последних колонках таблицы. Полученные значения $I_{исп,i}$ используем для построения графика в координатах $lg I_{исп,i} - t$ (рис. 43). Из графика находим, что период полураспада неизвестного радионуклида составляет около 18 сут. Согласно табл. П.1 такой период полураспада может иметь ^{86}Rb .

Заметим, что если бы для определения периода полураспада были использованы значения скоростей счета, не исправленные на нестабильность работы радиометрической установки, то вследствие значительного разброса экс-

благодаря чему даже при наличии экранов между исследуемым объектом и сцинтиллятором часть из попадающих в сцинтиллятор γ -квантов всегда имеет энергию, в точности равную начальной.

Для γ -спектроскопии чаще всего используют сцинтилляторы на основе иодидов щелочных металлов, например NaI(Tl) , так как при регистрации γ -квантов они обеспечивают лучшую, по сравнению с другими сцинтилляторами, эффективность регистрации. Фиксируемые сцинтилляционным детектором импульсы от квантов разных энергий усиливаются линейным усилителем и попадают в амплитудный анализатор, который сортирует импульсы по амплитудам и направляет в соответствующие каналы.

В каждый канал попадают импульсы с амплитудой от V до $V + \Delta V$, V , соответствующие γ -квантам с энергией от E до $E + \Delta E$. Величина ΔV (или соответствующая ей величина ΔE) называется *шириной канала*. Ширину канала задают специальным переключателем. Число импульсов в каждом канале подсчитывается электронным регистратором. Наша промышленность выпускает амплитудные анализаторы разных типов, число каналов в некоторых из них достигает нескольких тысяч (например, АИ-4096).

Амплитуда импульса на выходе с ФЭУ при определенных условиях пропорциональна (с точностью до 2%) энергии γ -кванта — это свойство сцинтилляционного счетчика лежит в основе сцинтилляционной γ -спектроскопии. Однако не следует думать, что все γ -кванты с одинаковой энергией, равной, например, E_γ , порождают импульсы с одинаковыми амплитудами. В действительности амплитуды импульсов, вызванных прохождением через сцинтиллятор моноэнергетических γ -квантов, существенно различаются между собой из-за сложного характера взаимодействия γ -квантов с веществом. Как уже говорилось в гл. 1, § 2, 4 регистрация γ -квантов связана с тремя процессами: фотоэффектом, комптоновским рассеянием и образованием электронно-позитронных пар. В каждом из процессов взаимодействия энергия γ -кванта частично передается электрону. Размеры кристалла NaI(Tl) выбирают такими, чтобы толщина кристалла по меньшей мере в несколько раз превышала максимальный пробег электронов с наибольшей энергией и относительная доля электронов, вылетающих за пределы сцинтиллятора, была небольшой. Поэтому в большинстве случаев энергия электронов полностью расходуется на возбуждение сцинтиллятора, что приводит к появлению сцинтилляций. Амплитуда каждого из регистрируемых импульсов зависит от того, по какому механизму происходило поглощение γ -кванта.

При фотоэффекте энергия электрона равна энергии γ -кванта за вычетом энергии связи электрона с атомом. Освобождающееся в электронной оболочке место немедленно занимает новый электрон, который при этом испускает квант электромагнитного излучения с энергией, равной энергии связи. Это излучение имеет относительно большую длину волны и практически всегда поглощается в сцинтилляторе. Так как перемещение фотоэлектрона через кристалл и поглощение кванта излучения происходят практически одновременно, они порождают один импульс, а общая амплитуда импульса, вызванного двумя этими

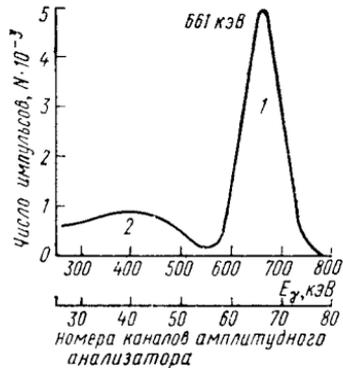


Рис. 44. γ -Спектр препарата $^{137}\text{Cs} + ^{137\text{m}}\text{Ba}$:

1 — фотопик; 2 — комптоновская область

—1,02) МэВ. Последующая аннигиляция позитрона сопровождается возникновением двух γ -квантов с энергией по 0,51 МэВ каждый, но эти γ -кванты с большой вероятностью покидают сцинтиллятор. Таким образом, общая амплитуда импульса, связанного с процессом образования пар, пропорциональна разности ($E_\gamma - 1,02$) МэВ, если оба γ -кванта покидают сцинтиллятор, или ($E_\gamma - 0,51$) МэВ, когда один аннигиляционный γ -квант поглощается в сцинтилляторе.

Таким образом, взаимодействие с веществом сцинтиллятора γ -квантов с энергией E_γ вызывает появление импульсов с самыми различными амплитудами. Пример амплитудного распределения импульсов, полученного от моноэнергетических γ -квантов $^{137\text{m}}\text{Ba}$, находящегося в равновесии с ^{137}Cs ($E_\gamma = 0,661$ МэВ) на кристалле NaI(Tl) размером $3,8 \times 2,5$ см, дан на рис. 44. Пик 1 на кривой соответствует фотоэффекту, область 2 — комптоновским электронам. Энергия γ -квантов в данном случае ниже 1,02 МэВ, поэтому образования пар не происходит.

Из сказанного ясно, что проведение спектрометрии требует вдумчивого анализа получаемых результатов, особенно в тех случаях, когда речь идет о регистрации γ -квантов с разной начальной энергией.

В последнее время для спектрометрии γ -излучения (а также рентгеновского излучения, испускаемого радионуклидами при распаде) все большее применение получают полупроводниковые детекторы. Если разрешение по энергиям рентгеновских и γ -квантов при использовании сцинтилляционного детектора NaI(Tl) обычных размеров составляет 30—50 кэВ, то при использовании полупроводникового германиевого детектора оно достигает 3—6 кэВ и менее. На рис. 45 приведен снятый в области 40—200 кэВ участок амплитудного спектра радионуклида ^{181}Ta , полученный с помощью сцинтилляционного (1) и полупроводникового (2) детектора. Использование полупроводникового детектора позволяет идентифицировать в этой области спектра ^{181}Ta γ -кванты семи различных энергий, тогда как на спектре, по-

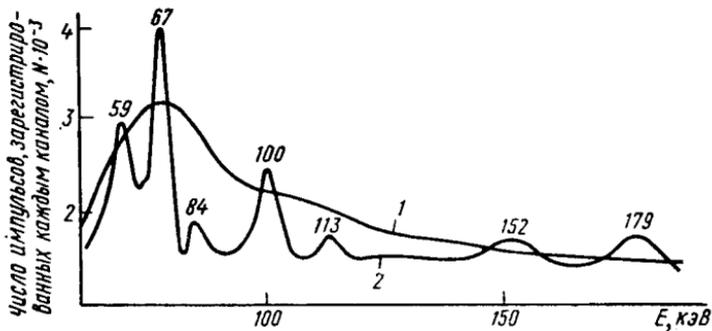


Рис. 45. Участок спектра радионуклида ^{181}Ta , полученный с помощью сцинтилляционного (1) и полупроводникового (2) детектора (числа над максимумами соответствуют энергии γ -квантов E_γ)

лученном с помощью сцинтилляционного детектора, можно отметить, γ -кванты только трех различных энергий. Используя спектрометры с германиевым полупроводниковым детектором, можно, например, надежно различить γ -кванты ^{95}Zr с энергией 757 кэВ и γ -кванты дочернего ^{95}Nb с энергией 768 кэВ (что крайне важно при выполнении контроля радиохимической чистоты этих радионуклидов), осуществить идентификацию и проверку радиохимической чистоты других радионуклидов.

Перед началом спектрометрического исследования каналы сцинтилляционного (или какого-либо другого) спектрометра настраивают на требуемый уровень энергии и градуируют по результатам измерений γ -квантов с известной энергией. (Процедура градуировки рассмотрена в примере 28.)

При идентификации радионуклида подсчитывают числа импульсов, зарегистрированных каждым каналом за время измерения. Полученные результаты наносят на график, откладывая на оси абсцисс номер канала, а на оси ординат — число импульсов в каждом канале. Из графика выявляют максимум, соответствующий полной энергии γ -квантов (пик полного поглощения). Таких максимумов может быть несколько, если излучение исследуемого радионуклида содержит набор γ -квантов с различными энергиями. Далее находят номер канала, отвечающий пику полного поглощения, и, используя градуировочный график, определяют энергию γ -квантов. Сравнивают полученные значения с табличными и устанавливают, какому именно радионуклиду принадлежат γ -кванты с найденной энергией. Следует иметь в виду, что найти все энергии γ -квантов, указанные в таблицах для данного радионуклида, на обычном спектрометре, как правило, не удастся. Те γ -кванты, процент появления которых при радиоактивном распаде мал, «не проявляются» на получаемых описанным способом спектрах. Для идентификации неизвестного нуклида по γ -спектру достаточно, чтобы совпали основные линии γ -спектра (т. е. энергии, соответствующие γ -квантам, вероятность появления которых на каждый акт распада составляет 10% и выше).

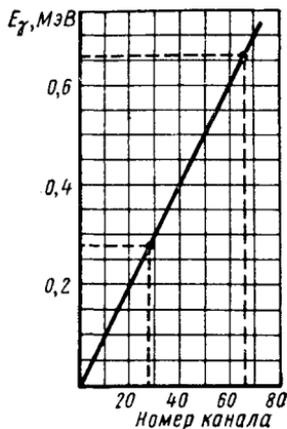


Рис. 46. Градуировочный график для сцинтилляционного γ -спектрометра

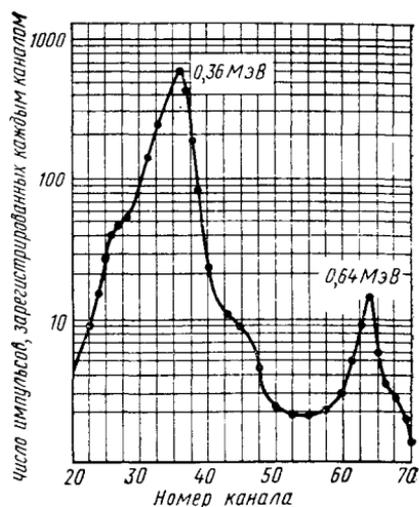


Рис. 47. γ -Спектр, полученный при идентификации радионуклида (иода-131)

Пример 28. Рассмотрим процедуру идентификации радионуклида по γ -излучению с помощью амплитудного анализатора.

Прежде всего необходимо настроить анализатор на интервал энергий, отвечающий энергиям γ -квантов исследуемого радионуклида. Предварительно грубо оценивают, в какой области лежат энергии γ -квантов неизвестного радионуклида. Пусть, например, установлено, что E_γ лежит в интервале 0,2—0,8 МэВ. Для простоты примем, что используются первые 100 каналов анализатора. Настроив эти каналы на указанный интервал энергий, следует проградуировать их по энергиям и построить график зависимости энергии от номера канала. Для градуировки используем два препарата, один из которых содержит ^{203}Hg , а другой — $^{137}\text{Cs} + ^{137\text{m}}\text{Ba}$. Энергии γ -квантов, испускаемых этими препаратами, равны 0,28 и 0,66 МэВ (см. табл. П.1). Анализ γ -спектров, снятых на анализаторе, позволяет сделать вывод, что пик полного поглощения γ -спектра в случае ^{203}Hg соответствует каналу № 28, а в случае $^{137}\text{Cs} + ^{137\text{m}}\text{Ba}$ — каналу № 66. Таким образом, в канал № 28 попадают импульсы, соответствующие энергии 0,28 МэВ, а в канал № 66 — импульсы, соответствующие энергии 0,66 МэВ.

По результатам измерения строим градуировочный график, изображенный на рис. 46. График, в частности, показывает, что максимальная амплитуда импульсов, которую может зарегистрировать 80-й канал анализатора при данной настройке, соответствует энергии γ -квантов в 0,8 МэВ.

Далее снимаем γ -спектр исследуемого радионуклида. Пусть, например, график зависимости числа импульсов от номера канала имеет вид, представленный на рис. 47. На этом графике обнаруживаются два четких пика полного поглощения, соответствующие каналам № 36 и 64. Используя градуировочный график (рис. 46), находим, что каналу № 36 соответствуют γ -кванты с энергией 0,36 МэВ, а каналу № 64 — γ -кванты с энергией 0,64 МэВ. Из табл. П.1 следует, что радионуклидом, у которого γ -кванты с данными энергиями являются преобладающими, может быть ^{131}I . Этот радионуклид испускает также γ -кванты с другими энергиями, но вероятности их появления при радиоактивном распаде относительно малы, и поэтому они «не проявились» на полученном γ -спектре.

Если с помощью изучения γ -спектра хотят выяснить радиохимическую чистоту радионуклида, то необходимо предварительно провес-

ти оценку уровня концентрации примеси, начиная с которой линии γ -спектра можно обнаружить в общем γ -спектре препарата, снятом на имеющейся аппаратуре.

§ 6. АВТОРАДИОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Излучение, испускаемое радиоактивными ядрами, способно возбуждать в фотографической эмульсии фотохимические реакции, приводящие к возникновению так называемого скрытого фотографического изображения. Механизм его образования в основных чертах такой же, как и при действии на фотоэмульсию квантов видимого света. К формированию скрытого изображения приводит взаимодействие светочувствительных компонентов фотоэмульсии с электронами, получившими некоторую избыточную энергию при процессах, которые сопровождают поглощение излучения веществом. Светочувствительными компонентами в фотоэмульсиях, как правило, являются маленькие кристаллики (зерна) бромида и иодида серебра. Диаметр зерен обычно составляет 0,1—10 мкм.

В результате взаимодействия с электронами зерна галогенидов серебра получают некоторую избыточную энергию. При последующей химической обработке фотоматериала в процессе его проявления в этих зернах возникают скопления атомов металлического серебра, имеющие темную окраску. В итоге скрытое фотографическое изображение переходит в видимое.

Фотографическое действие излучения может быть положено в основу метода регистрации α -, β -частиц и γ -квантов. Если на фотоэмульсию воздействует излучение радиоактивных атомов, содержащихся в самом исследуемом образце, то метод регистрации излучения называют *авторадиографическим*. Фотографические изображения, получаемые этим методом, называют *авторадиограммами*.

Характер следов (треков), которые остаются на авторадиограммах после прохождения отдельных частиц или γ -квантов через эмульсию, зависит от типа излучения и в меньшей степени от его энергии. Обладающие высоким ионизирующим действием α -частицы вызывают появление на авторадиограмме темных черточек длиной 5—50 мкм (рис. 48). Длина каждого трека α -частицы пропорциональна той энергии, которую она оставила в фотоэмульсии. β -Частицы при взаимодействии с электронными оболочками атомов многократно изменяют направление своего движения, и к тому же их ионизирующее действие относительно невелико. Вследствие этих причин следы β -частиц на авторадиограммах (рис. 49) представляют собой цепочки из отдельных проявленных зерен, расположенных вдоль линий сложной конфигурации. Эффективность регистрации β -частиц методом авторадиографии ниже, чем α -частиц.

Появление изображения при регистрации γ -квантов авторадиографическим методом связано с различными эффектами взаимодействия γ -квантов с веществом фотоэмульсии (см. гл. 1, § 2, 4). Так как вероятность протекания таких взаимодействий на единицу пути γ -кванта мала, то и эффективность их регистрации авторадиографи-

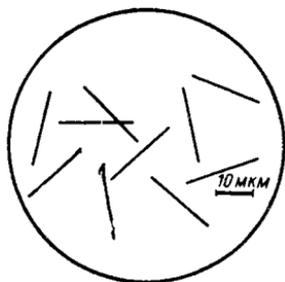


Рис. 48. Треки α -частиц в фотоэмульсии при рассмотрении фотопластинки под микроскопом

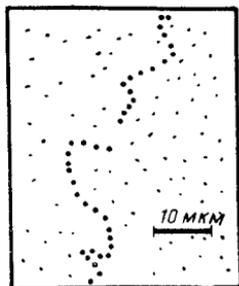


Рис. 49. Участок следа β -частицы в фотоэмульсии (мелкие темные точки по всему снимку — зерна вуали)

ческим методом значительно ниже, чем эффективность регистрации α - и β -частиц.

Авторадиографический метод регистрации излучения можно осуществлять в двух вариантах. В первом из них, называемом *микроавторадиографическим*, изучают результат воздействия на фотоэмульсию отдельных ядерных частиц; во втором, *макроавторадиографическом*, — результат суммарного действия на фотоэмульсию большого числа α -, β -частиц или γ -квантов. Метод микроавторадиографии применяют, как правило, когда имеют дело с α -радиоактивными нуклидами, метод макроавторадиографии — при изучении объектов, содержащих любые излучатели.

С помощью микроавторадиографического метода можно, измеряя число треков, определять концентрацию радионуклида с известным периодом полураспада или находить период полураспада неизвестного радионуклида. Естественно, что в обоих случаях нужно знать, какая именно доля радиоактивных распадов фиксируется на авторадиограмме.

Пропорциональная зависимость между длиной трека α -частицы и ее энергией может быть использована как для идентификации нуклида по энергии его α -частиц, так и для оценки степени загрязнения образца другими α -излучателями. Для измерения длины треков применяют микроскопы (например, биологический микроскоп МБИ-2), позволяющие проводить измерения по трем координатным осям. Иногда для анализа авторадиограмм применяют электронную микроскопию.

В микроавторадиографии используют специальные ядерные фотопластинки, имеющие толстый слой фотоэмульсии (до 600 мкм) и малые размеры зерен галогенидов серебра (0,1—0,4 мкм). Такие эмульсии дают возможность различать по длине треков частицы с энергиями, отличающимися всего на 0,2 МэВ. Ядерные фотоэмульсии впервые были введены в исследовательскую практику в 1927 г. советскими учеными Л. В. Мысовским и А. П. Ждановым.

В макроавторадиографическом методе мерой действия ионизирую-

щего излучения служит степень почернения фотоматериала, которая зависит от активности источника и энергии испускаемого излучения, продолжительности контакта радиоактивного образца с фотоматериалом, характера исходных фотоматериалов и их обработки. С помощью макроавтордиограмм можно сделать выводы о распределении радионуклида в минерале, сплаве или в другом твердом материале, о его концентрации в исследуемом объекте.

Изучение суммарного действия ядерных излучений методом макроавтордиографии можно проводить с использованием медицинской рентгеновской пленки и даже фотопленки, применяемой фотолюбителями. Для макроавтордиографии предназначены специальные пленки марок РТ-1, РТ-2, РТ-4М, РТ-5 и РТНМ-1, различающиеся чувствительностью к излучению, разрешающей способностью и некоторыми другими характеристиками.

Для того чтобы почернение фотоматериала было заметно невооруженным глазом, необходимо, чтобы на 1 см^2 поверхности эмульсии попало 10^5 — 10^9 частиц. Разумеется, визуальное исследование автордиографий позволяет сделать только качественные выводы; для количественных измерений необходимо использовать фотометрирующие приборы, например микрофотометр МФ-4.

Во всех случаях на автордиограммах кроме излучения исследуемого объекта фиксируется и некоторый естественный фон излучений. Кроме того, в любом фотоматериале спонтанно идет медленный процесс восстановления серебра из его галогенидов. Оба эти фактора приводят к появлению вуали на фотоматериале после его проявления. Плотность почернения за счет вуали возрастает с течением времени, поэтому продолжительность контакта исследуемого образца с фотоматериалом нельзя неограниченно увеличивать. Плотность вуали тем меньше, чем ниже температура, при которой снималась автордиограмма, вследствие чего длительные экспозиции рекомендуется проводить при пониженной температуре (около 4°C и ниже).

Автордиографический метод регистрации излучения обладает рядом достоинств по сравнению с ионизационными и сцинтилляционными методами. К ним относятся сравнительная простота измерений, наглядность результатов, возможность исследования низкоактивных образцов и получения на одном снимке информации о распределении радиоактивных атомов на большой площади изучаемого объекта. Низкая эффективность регистрации γ -квантов и β -частиц и высокая эффективность регистрации α -частиц позволяет проводить избирательное измерение α -излучения при наличии β - и γ -излучения.

Недостатками метода являются сравнительно большие затраты времени на проведение отдельного измерения и низкая эффективность фотоэмульсий к β -частицам и особенно γ -квантам (когда речь идет о регистрации β - и γ -излучения).

Автордиографический метод находит применение в самых различных областях исследований. Фотографический метод регистрации излучений, сходный с макроавтордиографическим методом, широко используется для дозиметрии излучения. В частности, широкое распространение получили индивидуальные фотодозиметры.

ВОПРОСЫ

1. На каких механизмах взаимодействия излучения с веществом основаны важнейшие методы регистрации излучений?

2. Перечислите различия двух типов детекторов излучения — ионизационных камер и счетчиков.

3. Как различаются значения постоянной времени RC в интегральных и дифференциальных системах регистрации излучений?

4. В каких случаях целесообразно использовать ионизационные камеры и пропорциональные счетчики, наполненные газом при повышенном давлении или имеющие большие размеры? Целесообразно ли использовать счетчики Гейгера — Мюллера больших размеров для регистрации: а) β -частиц; б) γ -квантов?

5. От каких факторов зависит напряжение, при котором ионизационный детектор работает в гейгеровском режиме?

6. В зависимости от значения нагрузочного сопротивления R счетчик Гейгера—Мюллера может работать в импульсном и токовом режиме. Сравните достоинства и недостатки счетчика как токового детектора по сравнению с ионизационной камерой, работающей в токовом режиме.

7. Ионизационный детектор последовательно облучают: а) моноэнергетическими электронами с энергией E ; б) моноэнергетическими электронами с энергией $4E$ и в) α -частицами с энергией $2E$. Нарисуйте графики зависимости амплитуды импульсов, вызванных прохождением этих частиц, от напряжения на электродах детекторов, если известно, что пробеги всех частиц уложились в чувствительном объеме детекторов.

8. На чем основано гашение разряда в самогасящихся счетчиках Гейгера—Мюллера?

9. Сравните счетные характеристики счетчиков различных типов (пропорционального, Гейгера—Мюллера и сцинтилляционного).

10. Объясните, почему за областью плато на счетной характеристике счетчика Гейгера—Мюллера следует крутой подъем?

11. Можно ли с помощью торцового счетчика регистрировать γ -излучение?

12. Чем обусловлен фон и каковы пути снижения фона: а) счетчика Гейгера—Мюллера; б) сцинтилляционного счетчика; в) автордиографического метода регистрации?

13. В каких случаях можно сделать вывод, что счетчик Гейгера—Мюллера неисправен?

14. Сравните преимущества и недостатки: а) пропорциональных счетчиков и ионизационных камер; б) пропорциональных счетчиков и счетчиков Гейгера—Мюллера; в) пропорциональных и сцинтилляционных счетчиков.

15. В чем основные различия механизмов регистрации излучения в счетчике Гейгера—Мюллера и в пропорциональном счетчике?

16. Какова эффективность к β -излучению γ -счетчика с толщиной стенок 300 мг/см^2 и торцового счетчика с толщиной окна 5 мг/см^2 , работающих в гейгеровском режиме? Сравните эффективность счетчиков Гейгера—Мюллера и сцинтилляционных к β -частицам и γ -квантам.

17. Объясните, с какой целью в схему регистрирующего прибора со сцинтилляционным счетчиком включают дискриминатор. Как находят оптимальный порог дискриминации?

18. Объясните механизм регистрации γ -излучения сцинтилляционным счетчиком.

19. Дайте краткую характеристику основных сцинтилляторов.

20. Сформулируйте основные требования, предъявляемые к материалу сцинтиллятора при его использовании в детекторе излучения.

21. Почему сцинтиллятор NaI(Tl) не используют как детектор α -частиц, а сцинтиллятор ZnS(Ag) — как детектор γ -квантов?

22. Составьте блок-схему лабораторной установки для регистрации излучения.

23. Как контролируют стабильность работы лабораторной установки для регистрации излучения?

24. Каков был бы вид амплитудного распределения импульсов, если бы γ -излучение препарата ^{137}Cs + ^{137m}Ba регистрировалось монокристаллом NaI(Tl) объемом 1 м^3 (радиоактивный препарат находится в центре кристалла)?

25. Какие детекторы можно использовать для спектроскопии γ -излучения?
26. Перечислите основные достоинства и недостатки полупроводниковых детекторов. В чем преимущества применения таких детекторов для рентгеновской и γ -спектроскопии?
27. Каков характер следов, оставляемых на фотопластинке прохождением α - и β -частиц и γ -квантов?
28. Чем отличаются микро- и макроавтордиографические методы регистрации излучения?
29. Можно ли говорить о разрешающем времени при регистрации излучения автордиографическим методом?

ГЛАВА III

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Типичные случаи изотопного обмена. Существование у элементов различных изотопов (как стабильных, так и радиоактивных) приводит к протеканию в системах, где такие изотопы присутствуют совместно, так называемых реакций изотопного обмена. *Изотопным обменом* называют самопроизвольный процесс перераспределения изотопов одного элемента между разными фазами, молекулами (химически различными или тождественными) или внутри молекул. В отличие от химических реакций реакции изотопного обмена не приводят к обычным химическим или физико-химическим эффектам, а вызывают только выравнивание изотопного состава элементов, составляющих химические формы или фазы системы.

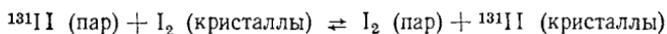
Специалистам, применяющим радиоактивные индикаторы в химических исследованиях, приходится сталкиваться с изотопным обменом в самых различных случаях. Во-первых, изучение скорости протекания реакций изотопного обмена позволяет исследовать строение молекул. Во-вторых, реакции изотопного обмена можно использовать для синтеза меченых соединений (см. гл. VIII). И, наконец, в-третьих, изотопный обмен может явиться помехой при проведении работ методом меченых атомов.

Протекание реакций изотопного обмена можно обнаружить и контролировать только с помощью меченых атомов. Вообще говоря, для этих целей в равной мере пригодны и стабильные, и радиоактивные изотопы. Но так как данная книга посвящена радиоактивным индикаторам и к тому же для большинства элементов сведения об изотопном обмене получены именно с помощью радиоактивных меток, в дальнейшем будет рассматриваться только изотопный обмен с участием радиоактивных изотопов. Будем считать, что из двух обменивающихся изотопов какого-либо элемента один радиоактивный, а другой — стабильный.

Изотопный обмен называют *гомогенным*, когда обменивающиеся изотопы находятся в одной фазе, и *гетерогенным*, если речь идет о перераспределении изотопов между разными фазами.

Рассмотрим некоторые типичные случаи, поясняющие приведенные определения.

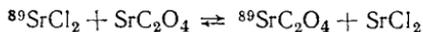
1. Гетерогенный обмен с участием одинаковых по химической природе молекул. Пусть нерадиоактивный твердый иод находится при определенной температуре в равновесии со своим насыщенным паром. Сохраняя температуру постоянной, часть насыщенных паров заменим парами иода такой же плотности, но содержащими радионуклид ^{131}I . Если через некоторое время отделить пары иода от кристаллов, масса которых за все время опыта оставалась неизменной, то в твердой фазе можно обнаружить атомы ^{131}I , что объясняется изотопным обменом между парами и кристаллами. Реакция изотопного обмена в данном случае связана с динамическим характером равновесия между фазами. Схематически процесс можно представить уравнением



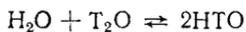
2. Гетерогенный изотопный обмен с участием различных молекул. Добавим к нерадиоактивному раствору NaI , содержащему суспензию свежеприготовленного осадка PbI_2 , порцию раствора NaI такой же концентрации, но содержащего радиоактивные атомы ^{131}I . Будем некоторое время при постоянной температуре перемешивать смесь, а затем отделим осадок от раствора. Последующие измерения покажут, что осадок PbI_2 содержит ^{131}I , который оказался в нем в результате изотопного обмена иода между осадком и раствором. Протекание изотопного обмена обусловлено, в частности, процессами спонтанной перекристаллизации свежеприготовленной полидисперсной твердой фазы. Уравнение изотопного обмена следующее:



3. Гомогенный изотопный обмен в водном растворе. Внесем в водный раствор SrCl_2 , меченного ^{89}Sr , небольшую порцию нерадиоактивных кристаллов оксалата стронция $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Раствор далее нагреем до полного растворения кристаллов, а затем охладим и отделим выпавший осадок. Полученные кристаллы $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержат ^{89}Sr , что объясняется электролитической диссоциацией соединений стронция в водном растворе. Соответствующее уравнение изотопного обмена имеет вид

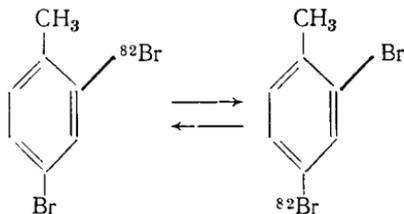


4. Изотопный обмен между молекулами с различным изотопным составом. При смешивании тритиевой воды (T_2O) и воды, состоящей только из протия и кислорода (H_2O), процесс изотопного обмена, связанный с диссоциацией воды на положительно заряженный ион водорода и отрицательно заряженный ион гидроксила, приводит к образованию молекул состава НТО:



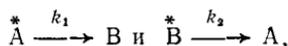
Реакции изотопного обмена, протекающие между тождественными по химическому составу и строению молекулами, получили название *гомомолекулярных*.

5. Внутримолекулярный изотопный обмен. Если приготовить раствор 2,4-дибромтолуола, меченного ^{82}Br только в положении 2, то через некоторое время в растворе можно обнаружить наличие молекул 2,4-дибромтолуола, содержащих ^{82}Br в положении 4:



Следует подчеркнуть, что во всех рассмотренных случаях реакции изотопного обмена обратимы. Например, если в случае 2 первоначально использовать осадок PbI_2 , меченный ^{131}I , и нерадиоактивный раствор NaI , то в результате изотопного обмена часть ^{131}I перейдет из осадка в водную фазу.

Константа равновесия и тепловой эффект реакций изотопного обмена. Рассмотрим некоторые особенности реакций изотопного обмена. Обозначим две формы, между которыми протекает изотопный обмен, соответственно через А и В. Можно записать, что



где k_1 и k_2 — константы скоростей соответствующих реакций, а звездочкой отмечены формы, первоначально содержащие радиоактивный изотоп. Если пренебречь относительными различиями в массах изотопов, участвующих в обмене (которые у большинства элементов, кроме легких, весьма малы), то оказывается, что при процессах изотопного обмена

$$k_1 \approx k_2. \quad (3.1)$$

Из равенства (3.1) вытекает, что для константы равновесия реакции изотопного обмена K всегда справедливо:

$$K = k_1/k_2 \approx 1. \quad (3.2)$$

Еще одна важная особенность реакций изотопного обмена состоит в следующем. Протекание этих реакций практически никогда (за исключением реакций с участием изотопов легких элементов, например изотопов водорода) не сопровождается выделением или поглощением теплоты, т. е. их тепловой эффект

$$\Delta Q = 0. \quad (3.3)$$

Тепловой эффект ΔQ обратимой реакции равен разности энергий активации прямой и обратной реакции:

$$\Delta Q = E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}}. \quad (3.4)$$

С учетом (3.3) можно сделать вывод, что для реакции изотопного обмена

$$E_{\text{пр}} = E_{\text{обр}}. \quad (3.5)$$

§ 2. ПРИЧИНЫ ПРОТЕКАНИЯ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА. РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

Как следует из предыдущего параграфа, реакции изотопного обмена не сопровождаются изменением объема и давления системы и протекают с нулевым тепловым эффектом. Для обсуждения причин протекания реакций изотопного обмена можно использовать свободную энергию (изохорно-изотермический потенциал) Гельмгольца F , которая определяется соотношением

$$F = U - TS, \quad (3.6)$$

где U — внутренняя энергия; S — энтропия системы; T — абсолютная температура, К.

Процессу, самопроизвольно протекающему при постоянных объеме и температуре, должно отвечать уменьшение F , причем равновесному состоянию соответствует минимум свободной энергии системы. Рассмотрим, с чем связано самопроизвольное протекание реакции изотопного обмена.

Пусть исходное состояние системы до начала обмена характеризуется соотношением: $F_1 = U_1 - TS_1$, а конечное, соответствующее равновесию, $F_2 = U_2 - TS_2$. Изменение свободной энергии в результате изотопного обмена равно

$$\Delta F = F_2 - F_1 = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1), \quad (3.7)$$

причем $\Delta F < 0$, так как процесс идет самопроизвольно.

Практически для всех систем внутренняя энергия U не зависит от распределения изотопов, вследствие чего

$$U_2 = U_1. \quad (3.8)$$

Учитывая (3.8), уравнение (3.7) перепишем в виде

$$\Delta F = -(TS_2 - TS_1) = -T\Delta S. \quad (3.9)$$

Так как $\Delta F < 0$, то

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0, \quad (3.10)$$

что соответствует изменению энтропии в ходе процесса. Следовательно, реакции изотопного обмена осуществляются вследствие увеличения энтропии.

Число микросостояний W , посредством которых осуществляется данное макросостояние, связано с энтропией соотношением Больцмана

$$S = k_B \ln W, \quad (3.11)$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Так как энтропия равновесного состояния выше, чем неравновесного, то, следовательно, при равновесном распределении изотопов в системе размещение изотопов возможно большим числом вариантов (т. е. число микросостояний W больше), чем в отсутствие равновесия. Можно показать, что равновесному состоянию при реакциях изотопного обмена отвечает так называемое *равнораспределение изотопов*,

т. е. такое состояние, при котором все фазы и все химические формы имеют одинаковый изотопный состав.

Если обозначить через m и n количество атомов, входящих соответственно в состав форм А и В и участвующих в данном обмене, а через m^* и n^* — количество радиоактивных атомов в этих же формах при равновесии, то для равномерного распределения можно записать:

$$m/n = m^*/n^* \text{ или } m^*/m = n^*/n. \quad (3.12)$$

Из последнего соотношения следует, что массовые удельные активности участвующих в обмене форм при равномерном распределении равны.

Пример 29. Имеется 100 мл 0,1 моль/л раствора C_2H_5I в этаноле и 50 мл 0,05 моль/л раствора NaI в этаноле. NaI содержит в качестве радиоактивной метки ^{131}I общей активностью 0,1 МБк. Рассчитаем объемную удельную активность $C_2H_5^{131}I$ и $Na^{131}I$ при равномерном распределении. При расчете полагаем, что распадом ^{131}I за время эксперимента можно пренебречь.

Всего иода в C_2H_5I содержится 0,1 моль/л · 0,1 л = 0,01 моль; в NaI иода содержится 0,05 моль/л · 0,05 л = 0,0025 моль. Отношение количеств атомов иода в C_2H_5I и NaI равно 0,01 : 0,0025 = 4 : 1. При равновесии [см. уравнение (3.12)] введенный иод-131 распределится между C_2H_5I и NaI в отношении 4 : 1. Следовательно, при равномерном распределении C_2H_5I будет содержать иода-131: $0,1(4/5) = 0,08$ МБк = 80 кБк, а NaI : $0,1(1/5) = 0,02$ МБк = 20 кБк.

Объемная активность C_2H_5I при этом равна $80 : 150 = 0,53$ кБк/мл, а NaI — $20 : 150 = 0,13$ кБк/мл. Следует отметить, что при равномерном распределении удельные активности $Na^{131}I$ и $C_2H_5^{131}I$ при расчете на 1 моль равны между собой: для $Na^{131}I$ $20/0,0025 = 8000$ кБк/моль; для $C_2H_5^{131}I$ $80/0,01 = 8000$ кБк/моль.

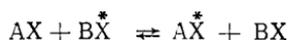
§ 3. КИНЕТИКА ГОМОГЕННОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Как следует из вышесказанного, любая система, в которой происходит изотопный обмен, в конце концов должна прийти в состояние равновесия, характеризующееся равномерным распределением изотопов. Однако скорость достижения этого состояния различна для разных систем. Рассмотрим основные кинетические особенности реакций изотопного обмена.

Кинетические уравнения, описывающие протекание изотопного обмена, существенно различаются в зависимости от того, идет ли речь о гомогенном или гетерогенном обмене. Ниже приведен вывод кинетического уравнения только для простейшего случая — для так называемого идеального гомогенного изотопного обмена между двумя газообразными соединениями АХ и ВХ. Идеальным изотопный обмен в данном случае называют потому, что считают химические и физические свойства обоих участвующих в обмене изотопов совершенно одинаковыми. Полученные кинетические соотношения можно распространить на случай изотопного обмена двух соединений, находящихся в растворе.

Представим себе, что между соединениями АХ и ВХ, молярные концентрации которых равны a и b соответственно, протекает обмен изотопами элемента Х. Для того чтобы проконтролировать кинетику обмена, используем радиоактивный индикатор. Обозначим радиоактивный изотоп элемента Х через X^* , а стабильный — просто через Х.

Для простоты предположим, что убылью $\overset{*}{X}$ за счет радиоактивного распада в ходе изотопного обмена можно пренебречь, считая число атомов $\overset{*}{X}$ в системе постоянным, и что первоначально все атомы $\overset{*}{X}$ входят в состав молекул VX . В таком случае схема обмена следующая:



Примем, что молярная концентрация $(AX) + (A\overset{*}{X})$ равна a , $(VX) + (V\overset{*}{X}) = b$, $(A\overset{*}{X}) = x$ и $(V\overset{*}{X}) = y$. Величины a и b в ходе изотопного обмена остаются постоянными, а x и y изменяются во времени. Допустим, что в начальный момент времени $t = 0$ значение x равно 0, т. е. $x_0 = 0$. Скорость реакции изотопного обмена между молекулами AX и VX обозначим через ω , моль/л·с. Величина ω зависит только от концентраций a и b и постоянна в любой момент времени, а также одинакова для прямой и обратной реакции. На нее не влияет концентрация атомов $\overset{*}{X}$ в системе (наличие радиоактивных атомов X в случае идеального изотопного обмена вообще не сказывается на скорости реакции).

Составим дифференциальное уравнение, описывающее скорость увеличения (dx/dt) концентрации $A\overset{*}{X}$ в системе. На величину dx/dt влияют два фактора: скорость образования $A\overset{*}{X}$ за счет протекания прямой реакции и скорость разложения $A\overset{*}{X}$ за счет обратной реакции. Скорость образования $A\overset{*}{X}$ равна $\omega(y/b)[(a-x)/a]$, где y/b — доля реакций с участием активных молекул $V\overset{*}{X}$ и $(a-x)/a$ — доля реакций с участием неактивных молекул AX . Аналогично можно записать, что скорость разложения AX равна $\omega(x/a)[(b-y)/b]$. Таким образом, искомое дифференциальное уравнение, связывающее ω , x и y , имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \omega \frac{y}{b} \frac{a-x}{a} - \omega \frac{x}{a} \frac{b-y}{b} = \omega \left(\frac{y}{b} - \frac{x}{a} \right). \quad (3.13)$$

Реакция перераспределения изотопов завершается при $t = \infty$, когда dx/dt становится равным нулю. Концентрации $A\overset{*}{X}$ и $V\overset{*}{X}$ при равновесии обозначим соответственно через x_∞ и y_∞ . Учитывая, что убыли радиоактивных атомов в ходе эксперимента не происходит, можно записать, что

$$x + y = x_\infty + y_\infty. \quad (3.14)$$

При $(dx/dt) = 0$ ($t = \infty$), получаем из уравнения (3.13)

$$x_\infty / a = y_\infty / b. \quad (3.15)$$

Из уравнений (3.14) и (3.15) находим

$$y = x_\infty + \frac{x_\infty b}{a} - x. \quad (3.16)$$

Подставляя это значение y в уравнение (3.13), получим

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \omega \left(\frac{x_\infty}{b} + \frac{x_\infty}{a} - \frac{x}{b} - \frac{x}{a} \right) = \\ &= \frac{\omega}{ab} \left[a(x_\infty - x) + b(x_\infty - x) \right] = \frac{\omega}{ab} (a+b)(x_\infty - x), \end{aligned}$$

т. е.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\omega(a+b)}{ab} (x_\infty - x). \quad (3.17)$$

После разделения переменных интегрирование уравнения (3.17) дает

$$-\ln(x_\infty - x) = \omega \frac{a+b}{ab} t + C, \quad (3.18)$$

где C — константа интегрирования. Ее значение найдем, используя начальное условие: $x_0 = 0$ при $t = 0$. Следовательно,

$$C = -\ln x_\infty. \quad (3.19)$$

Подставляя это значение C в (3.18), находим

$$-\ln(x_\infty - x) + \ln x_\infty = \omega \frac{a+b}{ab} t, \quad (3.20)$$

$$-\ln \frac{x_\infty - x}{x_\infty} = \omega \frac{a+b}{ab} t. \quad (3.21)$$

Для того чтобы показать, насколько далеко распределение изотопов в системе от равновесного, вводят понятие *степени обмена* F . Если в общем случае начальная концентрация $\overset{*}{\text{A}}\overset{*}{\text{X}}$ $x_0 \neq 0$ и начальная концентрация $\overset{*}{\text{B}}\overset{*}{\text{X}}$ $y_0 \neq 0$, то степень обмена равна

$$F = (x - x_0)/(x_\infty - x_0) = (y - y_0)/(y_\infty - y_0). \quad (3.22)$$

В рассматриваемом нами частном, но довольно распространенном случае первоначально нерадиоактивного соединения AX ($x_0 = 0$) можно записать, что

$$F = x/x_\infty, \quad \frac{y_0}{1-y_0} \quad (3.23)$$

т. е. степень обмена равна отношению имеющейся в данный момент времени t концентрации молекул $\overset{*}{\text{A}}\overset{*}{\text{X}}$, содержащих радиоактивные атомы $\overset{*}{\text{X}}$, к концентрации таких же молекул при равнораспределении. Легко видеть, что при $t = \infty$ $F = 1$.

Концентрацию молекул $\overset{*}{\text{A}}\overset{*}{\text{X}}$ при равнораспределении можно найти, зная молярную концентрацию соединения $\overset{*}{\text{B}}\overset{*}{\text{X}}$ в начальный момент времени (y_0). Решая (3.16) относительно x_∞ и учитывая, что $x + y = y_0$, получим

$$x_\infty = \frac{a}{a+b} y_0. \quad (3.24)$$

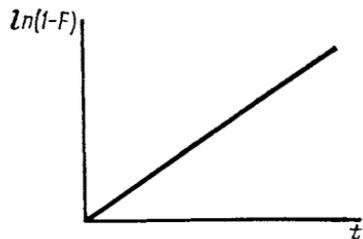


Рис. 50. График зависимости $-\ln(1-F)$ от t при идеальном гомогенном изотопном обмене

Уравнение (3.21) с учетом (3.23) можно переписать в виде

$$-\ln(1-F) = \omega \frac{a+b}{ab} t. \quad (3.25)$$

Уравнение (3.25) показывает, что величина $-\ln(1-F)$ линейно зависит от времени обмена t (рис. 50)*.

Важной характеристикой кинетики изотопного обмена наряду с ω служит период полубомена $\tau_{1/2}$. Периодом полубомена называют промежуток времени, в течение которого степень обмена достигает значения 0,5. Значение $\tau_{1/2}$ можно найти из уравнения (3.25), подставив в него $t = \tau_{1/2}$ и $F = 0,5$:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\omega} \frac{ab}{a+b}. \quad (3.26)$$

Используя уравнение (3.26), уравнение (3.25) можно привести к виду

$$-\ln(1-F) = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} t. \quad (3.27)$$

Переходя к десятичным логарифмам, получаем уравнение

$$-\lg(1-F) = \frac{\lg 2}{\tau_{1/2}} t, \quad (3.28)$$

которое позволяет графическим путем найти $\tau_{1/2}$, если по экспериментальным данным построена прямая, отвечающая зависимости $-\lg(1-F)$ от t .

Отметим, что значения $\tau_{1/2}$ и ω изменяются при изменениях концентраций a и b , т. е. $\tau_{1/2}$ и ω не являются константами. Найденное графическим или расчетным путем значение ω (или $\tau_{1/2}$) используют для определения константы скорости k реакции изотопного обмена. Скорость изотопного обмена ω связана с k уравнением

$$\omega = ka^{\alpha} b^{\beta}, \quad (3.29)$$

где a и b — молярные концентрации обоих участвующих в обмене соединений; α и β — порядки реакции в отношении к каждому из этих соединений. Общий порядок реакции равен сумме показателей степеней $\alpha + \beta$.

Реакциям изотопного обмена соответствует или первый (т. е. либо $\alpha = 1$, $\beta = 0$, либо $\alpha = 0$, $\beta = 1$), или, чаще, второй порядок (т. е.

* Такой характер зависимости $-\ln(1-F)$ от t наблюдается, если в обмене участвуют молекулы, содержащие или по одному обмениваемому атому, или по несколько таких атомов, занимающих в каждой молекуле совершенно эквивалентное положение.

$\alpha = \beta = 1$). В первом случае скорость изотопного обмена ω зависит только от концентрации одного из компонентов смеси (когда концентрация второго компонента столь велика, что ее можно считать неизменной в ходе изотопного обмена), и выражение (3.29) переходит (при $\beta = 0$) в

$$\omega^I = k^I a, \quad (3.30)$$

где ω^I — скорость; k^I — константа скорости реакции первого порядка. Во втором случае можно записать

$$\omega^{II} = k^{II} ab, \quad (3.31)$$

где ω^{II} — скорость; k^{II} — константа скорости реакции второго порядка.

Для определения значений α и β изучают изменение ω в зависимости от концентрации одного из компонентов, поддерживая концентрацию второго компонента (например, b) постоянной. При этом оказывается, что

$$\omega_1 = ka_1^\alpha b^\beta \quad \text{и} \quad \omega_2 = ka_2^\alpha b^\beta. \quad (3.32)$$

Логарифмируя эти выражения, получим

$$\begin{aligned} \lg \omega_1 &= \alpha \lg a_1 + \beta \lg b + \lg k; \\ \lg \omega_2 &= \alpha \lg a_2 + \beta \lg b + \lg k, \end{aligned} \quad (3.33)$$

откуда

$$\begin{aligned} \lg \omega_1 - \lg \omega_2 &= \alpha (\lg a_1 - \lg a_2); \\ \alpha &= \frac{\lg \omega_1 - \lg \omega_2}{\lg a_1 - \lg a_2}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Если известны значения ω , соответствующие, например, различным концентрациям a , то величину α можно определить из графика зависимости $\lg \omega$ от $\lg a$ (рис. 51) как $\operatorname{tg} \theta$.

Подставив в уравнение (3.26) значение ω^I [формула (3.30)], находим для реакции первого порядка (так называемой мономолекулярной реакции)

$$k^I = \frac{0,693}{\tau_{1/2}} \frac{b}{a+b}. \quad (3.35)$$

Аналогично, используя значение ω^{II} из формулы (3.31), получаем для реакции второго порядка (так называемой бимолекулярной реакции)

$$k^{II} = \frac{0,693}{\tau_{1/2}} \frac{1}{a+b}. \quad (3.36)$$

Пример 30. Для определения константы скорости изотопного обмена была изучена кинетика изотопного обмена иода-131 между $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и NaI в 90%-ном этанольном растворе при температуре $35,9^\circ\text{C}$. Концентрации $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и NaI одинаковы и равны 0,05 моль/л. В начальный момент времени весь радиоактивный иод ^{131}I содержался в NaI . Начальная объемная активность раствора Na^{131}I составляла 1040 имп/(мин·мл). По истечении определенного времени t

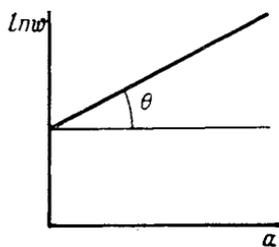


Рис. 51. График зависимости $\lg w$ от $\lg a$, используемый для определения порядка реакции изотопного обмена α ($\alpha = \operatorname{tg} \theta$)

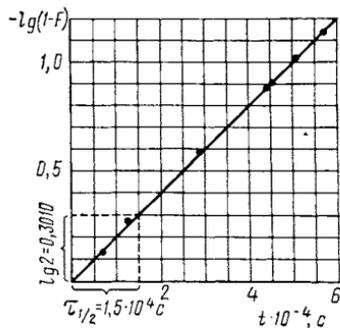


Рис. 52. График зависимости $-\lg(1-F)$ от t , используемый для определения $\tau_{1/2}$

с момента начала изотопного обмена $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ отделяли экстракцией циклогексаном, доводили объем полученного раствора до объема исходного раствора и определяли его объемную активность, $\text{имп}/(\text{мин}\cdot\text{мл})$.

Полученные результаты приведены в первом и втором столбцах табл. 6. Рассчитаем константу скорости данной реакции изотопного обмена, если известно, что все реакции изотопного обмена между галогеналкилами и галогенид-ионами относятся к числу бимолекулярных.

Прежде всего рассчитаем объемную активность $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, соответствующую равновесному распределению. Так как молярные концентрации NaI и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ одинаковы, то и их объемные активности при равновесии также должны быть одинаковы и составлять $1040/2 = 520 \text{ имп}/(\text{мин}\cdot\text{мл})$. Подставляя в формулу (3.24) вместо концентраций соответствующие значения объемных активностей $I_{\text{об},t}$ и $I_{\text{об},\infty}$, находим для каждого момента времени значения степени обмена F , а также значения $1-F$, $\lg(1-F)$ и $-\lg(1-F)$ (см. табл. 6).

По данным табл. 6 строим прямую в координатах $-\lg(1-F) - t$ (рис. 52). Принимая во внимание уравнение (3.28), с помощью графика определяем (как показано на рис. 52) период полубомена, равный $\tau_{1/2} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ с}$.

Для вычисления k^{II} используем формулу (3.36), которая дает:

$$k^{\text{II}} = \frac{0,693}{1,5 \cdot 10^4 (0,05 + 0,05)} = 4,63 \cdot 10^4 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с}).$$

Зависимость k^{I} и k^{II} от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = z e^{-E/RT}, \quad (3.37)$$

где $k = k^{\text{I}}$ или k^{II} ; z — коэффициент, называемый предэкспоненциальным, или частотным фактором; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; E — энергия активации. Если уравнение (3.37) прологарифмировать, то полученное выражение

$$\lg k = \lg z - \frac{E}{RT} \lg e \quad (3.38)$$

дает возможность графическим путем определить E , если известны значения k , соответствующие разным температурам. Для отыскания

Т а б л и ц а 6. Результаты изучения изотопного обмена иода-131 между NaI и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ при $35,9^\circ\text{C}$

Время с момента начала обмена $t \cdot 10^{-4}$, с	Объемная активность* меченого $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ $I_{об}$, t , имп/(мин·мл)	F	$1-F$	$\lg(1-F)$	$-\lg(1-F)$
0,65	139	0,268	0,732	$\bar{1},865$	0,135
1,27	246	0,473	0,527	$\bar{1},722$	0,278
2,00	314	0,604	0,396	$\bar{1},598$	0,402
2,85	386	0,743	0,257	$\bar{1},410$	0,590
3,5	414	0,797	0,203	$\bar{1},307$	0,693
4,4	455	0,875	0,125	$\bar{1},095$	0,905
4,5	459	0,883	0,117	$\bar{1},070$	0,930
5,0	472	0,907	0,0925	$\bar{2},966$	1,034
5,7	483	0,928	0,072	$\bar{2},858$	1,142

* Все значения $I_{об}$, t приведены к одному времени.

E по экспериментальным данным строят прямую в координатах $\lg k - 1/T$. Тангенс угла наклона прямой численно равен

$$\operatorname{tg} \theta = -\frac{E}{R} \lg e = -0,4343 \frac{E}{R} \quad (3.39)$$

Из соотношения (3.39) легко рассчитать энергию активации E , Дж/моль, которая [если учесть, что $R = 8,3144$ Дж/(моль·К)] равна

$$E = -19,144 \operatorname{tg} \theta \quad (3.40)$$

Знание энергий активации реакций изотопного обмена позволяет, в частности, сделать заключение о прочности связи атомов в молекулах: чем выше энергия активации, тем связь прочнее.

Пример 31. Определим энергию активации реакции изотопного обмена иода-131 между NaI и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, если константы скорости этого процесса, измеренные при температурах $35,9$, $50,0$ и $80,9^\circ\text{C}$, соответственно равны $4,63 \cdot 10^{-4}$; $3,04 \cdot 10^{-3}$ и $2,46 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с).

Найдем значения $1/T$ (температура в Кельвинах) и $\lg k$ (см. табл. 7). По данным табл. 7 построим прямую в координатах $\lg k - 1/T$ (рис. 53). С помощью графика находим, что

$$\operatorname{tg} \theta = -1,8/0,5 \cdot 10^{-3} = -3,6 \cdot 10^3.$$

Таким образом, согласно формуле (3.40), значение энергии активации E равно:

$$E = -19,144 (-3,6 \cdot 10^3) = 68918 \text{ Дж/моль} \approx 68,9 \text{ кДж/моль}.$$

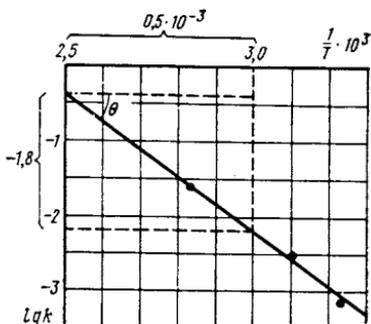


Рис. 53. График зависимости $\lg k$ от $1/T$, используемый для определения энергии активации реакции изотопного обмена

Т а б л и ц а 7. Вспомогательные расчеты для определения энергии активации

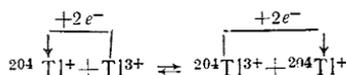
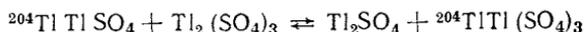
Температура, °С	Температура, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	k , л/(моль·с)	$\lg k$
35,9	309,1	3,235	$4,63 \cdot 10^{-4}$	-3,334
50,0	323,2	3,094	$3,04 \cdot 10^{-3}$	-2,517
80,9	354,1	2,824	$2,46 \cdot 10^{-3}$	-1,609

§ 4. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Гомогенный изотопный обмен может осуществляться по разным механизмам, большая часть которых полностью соответствует механизмам обычных химических реакций. Реакции гомогенного изотопного обмена, как и обычные химические реакции, могут быть одно-, двух-, трех- и более стадийными. Скорость изотопного обмена в целом определяется наиболее медленной стадией.

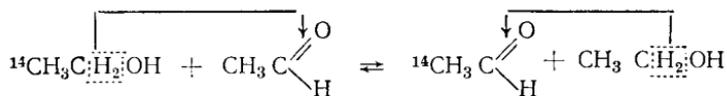
В зависимости от механизма реакции гомогенного изотопного обмена можно разделить на две группы. К первой из них относятся реакции, осуществляемые путем перехода электронов (так называемый *электронный механизм*), ко второй — реакции, протекающие за счет перехода ионов, атомов, группы атомов или даже целых молекул. Во второй группе принято выделять в специальные подгруппы реакции, протекание которых связано с диссоциацией молекул или ионов (так называемый *диссоциативный механизм*) или, напротив, с образованием ассоциатов (*ассоциативный механизм*).

Электронный механизм изотопного обмена соответствует обычному окислительно-восстановительному процессу и возможен при протекании изотопного обмена между двумя соединениями, содержащими один и тот же элемент в различных степенях окисления. Например, по этому механизму происходит изотопный обмен в водных растворах между Tl^+ и Tl^{3+} :



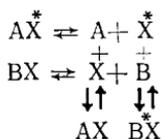
Изотопный обмен за счет перехода электронов осуществляется фактически без перемещения атомов и протекает с очень большой скоростью. Он часто проходит с низкой энергией активации, т. е. константа скорости изотопного обмена почти не меняется с повышением температуры.

Изотопный обмен, связанный с переходом ионов, атомов, групп атомов, радикалов и молекул, часто осуществляется за счет протекания обычных химических реакций. Например, изотопный обмен атомов ^{14}C между спиртами и альдегидами связан со взаимным окислением и восстановлением спирта и альдегида:

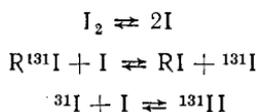


Такой обмен может происходить также по диссоциативному и ассоциативному механизмам.

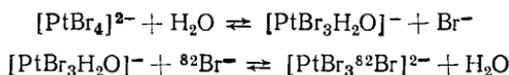
Диссоциативный механизм. В этом случае на первой стадии изотопного обмена исходные молекулы или ионы диссоциируют на более простые молекулы, ионы, радикалы или атомы. Общая схема диссоциативного механизма изотопного обмена следующая:



По диссоциативному механизму протекает, в частности, изотопный обмен в одном растворе $^{89}\text{SrCl}_2$ и SrC_2O_4 , рассмотренный в § 1 этой главы (случай 3). Другой пример диссоциативного изотопного обмена — обмен изотопов иода между газообразным иодом и алкилиодидами, обусловленный диссоциацией иода в паровой фазе на атомарный иод:



Изотопный обмен аддендов в комплексных ионах тоже связан с частичной диссоциацией комплексного иона:

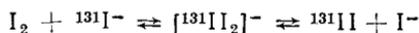


Процесс диссоциации в рассматриваемых случаях изотопного обмена является самым медленным; он и определяет скорость изотопного обмена.

Ассоциативный механизм имеет место, если процесс изотопного обмена на первой стадии связан с образованием из исходных веществ промежуточных молекул или переходных комплексов, которые далее быстро диссоциируют, давая исходные вещества с новым изотопным составом:

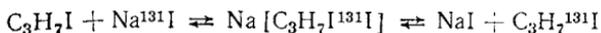


Примером изотопного обмена по ассоциативному механизму может служить изотопный обмен ^{131}I между элементарным иодом и иодид-ионами, протекающий в водном растворе:



В данном случае продукт ассоциации достаточно прочен и может быть идентифицирован.

Изотопный обмен в водных и неводных растворах между галогеналкилами и галогенид-ионами всегда протекает по ассоциативному механизму, например:

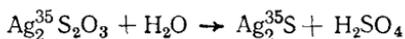


Реакции изотопного обмена, в основе которых лежит ассоциативный механизм, осуществляются по механизму бимолекулярной реакции.

§ 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГОМОГЕННОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ СОЕДИНЕНИЙ

Используя реакции изотопного обмена, можно исследовать прочность и характер химических связей в соединении, характер распределения электронных плотностей и зависимость подвижности атомов в молекулах от строения последних.

Так, изучая изотопный обмен, удается выяснить, равноценны или нет одинаковые атомы, содержащиеся в молекуле или ионе. Примером иона с неравноценными атомами одного элемента может служить ион тиосульфата $S_2O_3^{2-}$. Для изучения вопроса о равноценности атомов серы в этом ионе поступали следующим образом. Получали меченый тиосульфат путем нагревания раствора сульфита натрия с серой, меченной серой-35. Далее действием $AgNO_3$ готовили осадок тиосульфата серебра, который затем подвергали гидролизу при кипячении. В результате получали два серосодержащих продукта — серную кислоту и сульфид серебра, причем серная кислота не содержала атомов ^{35}S , и вся исходная активность входила в сульфид серебра, т. е.

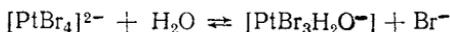


Из этих экспериментов следует, что атомы серы в ионе $S_2O_3^{2-}$ неравноценны и внутримолекулярный изотопный обмен между ними отсутствует. Дальнейшие опыты показали, что сера сульфид-иона легко обменивается с одним из атомов серы иона $S_2O_3^{2-}$, а обмен с другим атомом серы этого иона идет лишь при $100^\circ C$ и протекает весьма медленно. Эти опыты также подтверждают представление о неравноценности атомов серы в тиосульфат-ионе.

Примером органического соединения, содержащего неравноценные атомы одного элемента, служит дифенилиодониййодид (см. гл. VIII, § 3, 2).

Во многих случаях опыты по изотопному обмену показали, что одинаковые атомы, входящие в состав ионов и молекул, равноценны между собой. Так, в растворе все четыре атома иода иона HgI_4^{2-} легко обмениваются с мечеными иодид-ионами или молекулами I_2 . Аналогичные опыты по изотопному обмену атомов вольфрама, выполнение В. И. Спицыным с использованием солей изополивольфраматов $Na_2W_2O_7$ и $Na_2W_4O_{13}$, свидетельствует о равноценности атомов вольфрама в этих соединениях, что согласуется с результатами других методов исследования.

Обширные исследования строения комплексных соединений методом изотопного обмена выполнены А. А. Гринбергом с сотр. В частности, была обнаружена резкая разница в подвижности центрального атома и ионов координационной сферы. Например, наблюдается быстрый обмен анионами брома при смешении растворов $K_2^{82}Br$ и K_2PtBr_4 или растворов $K_2Pt^{82}Br_4$ и K_2PtBr_6 , но полностью отсутствует изотопный обмен платиной в растворах K_2PtCl_6 и $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Отметим, что способность ионов координационной сферы к изотопному обмену в указанных комплексных соединениях объясняется процессом гидратации. При этом галогенид-ион координационной сферы вытесняется молекулой воды, например:



Для однотипных аддендов зависимость логарифма степени обмена от времени изображается прямой линией (см. рис. 50), что указывает на равноценность всех аддендов в комплексном ионе. Тщательно выполненные опыты А. А. Гринберга по изучению изотопного обмена аддендов, находящихся в цис- и трансположениях по отношению к заместителю, свидетельствуют о неравноценности таких аддендов. Адденд, находящийся в трансположении, обменивается с иной скоростью, чем в цисположении. В результате на графике зависимости $-\ln(1-F)$ от t появляется излом (как это показано на рис. 54). Такой вид графика свидетельствует, в частности, о том, что адденды комплексного иона, занимающие разные положения, имеют различную прочность связи с комплексообразователем.

§ 6. ГЕТЕРОГЕННЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

Гетерогенный изотопный обмен может осуществляться между молекулами, находящимися в разных фазах: газовой и твердой; газовой и жидкой; жидкой и твердой; в двух несмешивающихся жидких фазах.

Скорость гетерогенного изотопного обмена зависит, с одной стороны, от скорости подвода и увода меченых молекул от поверхности раздела фаз, т. е. от скорости диффузии, и, с другой стороны, от скорости непосредственно изотопного обмена. Изотопный обмен может протекать или на границе раздела фаз, или в объеме одной из фаз.

Для изотопного обмена с участием твердой фазы при достаточно больших скоростях перемешивания газообразной или жидкой фазы скорость всего процесса определяется скоростью перемещения меченого атома или молекулы соединения от границы твердой фазы, т. е. скоростью диффузии радиоактивного нуклида в твердой фазе.

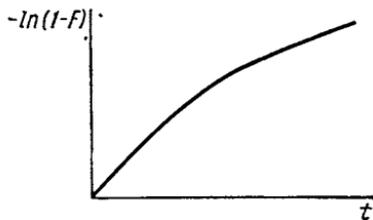
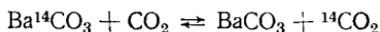


Рис. 54. График зависимости $-\ln(1-F)$ от t при участии в гомогенном изотопном обмене аддендов, занимающих в комплексном ионе два различных положения

Примером гетерогенного изотопного обмена между газовой и твердой фазой может служить обмен углеродом-14 между диоксидом углерода и меченым карбонатом бария:



Изотопный обмен в данной системе наблюдается в присутствии следов воды. Механизм реакции связан с частичной диссоциацией BaCO_3 при комнатной температуре:

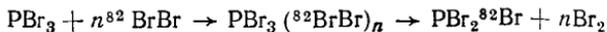


Скорость изотопного обмена между $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ и CO_2 определяется скоростью диффузии CO_2 в твердой фазе.

Изотопный обмен иодид-ионами между хорошо перемешиваемым раствором меченого иодида натрия (или калия) и осадком иодида свинца (см. § 1 этой главы, случай 2) представляет собой другой типичный пример гетерогенного изотопного обмена. В случае крупных совершенных кристаллов PbI_2 , не подверженных перекристаллизации, в обмене участвуют только ионы I^- приповерхностного монослоя. При использовании свежеполученного осадка, содержащего несовершенные кристаллы PbI_2 , склонные к перекристаллизации, в изотопном обмене участвуют и ионы I^- , расположенные в глубинных слоях кристаллов. Скорость изотопного обмена с участием несовершенных кристаллов значительно выше, чем с участием совершенных кристаллов. По мере старения свежеполученного осадка PbI_2 скорость его перекристаллизации заметно уменьшается и параллельно падает скорость изотопного обмена. Поэтому определение скорости изотопного обмена атомов ^{131}I может служить методом изучения скорости старения осадка PbI_2 .

Гетерогенный изотопный обмен молекулярным иодом между водным раствором иода в иодиде калия и раствором иода в CHCl_3 или CCl_4 в основном зависит от скорости перемешивания водной и органической фаз, причем период полуобмена резко уменьшается с увеличением интенсивности перемешивания каждой фазы.

Исследование гетерогенного изотопного обмена может быть использовано, в частности, для изучения неустойчивых соединений. Так, например, многие полигалогениды в индивидуальном состоянии значительно менее устойчивы, чем в растворах. В то время как в растворах существование многих полигалогенидов доказано, попытки доказать с помощью обычных методов факт их существования в твердом виде были безуспешными. Например, на диаграммах плавкости отсутствуют соответствующие эффекты. В существовании твердых полигалогенидов удалось убедиться с помощью радиоактивных индикаторов. Быстрый и полный изотопный обмен атомами брома в системах галоген-галогенид, например $\text{PBr}_3 + {}^{82}\text{BrBr}$, должен происходить через образование и распад полибромидов по схеме



ВОПРОСЫ

1. Что общего между реакциями изотопного обмена и обычными химическими реакциями и в чем различия между ними?
2. Покажите, что константа равновесия реакции изотопного обмена не зависит от температуры.
3. Дайте определение степени обмена и периода полубомена. В каких границах может изменяться степень обмена?
4. Какова степень обмена, если начальная концентрация радионуклида в одной из обменивающихся форм равна нулю, а с момента начала обмена прошел период, равный $2\tau_{1/2}$?
5. Выведите кинетическое уравнение гомогенного идеального обмена.
6. Как определить порядок реакции изотопного обмена?
7. Дайте классификацию механизмов гомогенного изотопного обмена.
8. Как показать, что внутри иона $S_2O_3^{2-}$ не происходит изотопный обмен атомами серы?
9. Для каких целей используется изотопный обмен?
10. Изобразите график изменения величины $-\lg(1-F)$ от времени обмена t для случая обмена атомами ^{82}Br между PBr_5 и меченым элементарным бромом, если по электронографическим данным молекула PBr_5 представляет собой тригональную бипирамиду, в которой три атома брома лежат в одной плоскости с атомом фосфора, а два атома — в вершинах пирамиды соответственно над и под атомом фосфора.
11. Приведите примеры гетерогенного изотопного обмена.

ГЛАВА IV

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Для получения достоверной информации при использовании радиоактивных индикаторов в химических исследованиях необходимо учитывать особенности поведения радиоактивных веществ. Эти особенности в основном обусловлены следующими причинами.

1. При проведении работ с использованием радиоактивных индикаторов нередко приходится сталкиваться со случаями, когда исходный раствор, содержащий ультрамалые количества радионуклида в определенной химической форме, не содержит стабильных изотопов того же элемента в той же химической форме или содержит их в количествах, которые нельзя обнаружить обычными химическими или физическими методами. В этих случаях говорят об использовании раствора радионуклида (радиоактивного изотопа) без носителя*.

Ультрамалые количества радионуклидов, присутствие которых устанавливают по радиоактивному излучению, принято называть *индикаторными*. Поведение веществ, находящихся в индикаторных количествах, может отличаться от поведения макроколичеств этого же вещества в идентичных условиях. Это проявляется, в частности, в повышенной склонности к адсорбции и коллоидообразованию, которая

* Понятие носителя дано на с. 138.

характерна для ультраразбавленных растворов соединений, содержащих радиоактивные атомы.

2. Излучение, испускаемое радиоактивными атомами, частично или полностью поглощается в исследуемой системе. В результате может происходить разложение используемых соединений (особенно органических), изменение их свойств, состава и т. д. Указанные изменения, обусловленные так называемыми *радиационными эффектами*, проявляются тем сильнее, чем выше удельная активность образца. При проведении исследований методом радиоактивных индикаторов обычно стремятся снизить действие радиационных эффектов и поэтому используют по возможности низкие удельные активности.

3. Если радиоактивные атомы в исследуемую систему не вводятся извне, а возникают в ней в результате ядерных превращений, то они могут иметь избыточную (по сравнению с обычными атомами окружающей среды) кинетическую энергию, высокий заряд или значительную энергию возбуждения. Такие атомы получили название *горячих*. В случаях, когда образование горячих атомов обусловлено испусканием при ядерном превращении α -, β -частиц или высокоэнергетических γ -квантов, кинетическая энергия этих атомов за счет эффекта отдачи может достигать 100 эВ и более. Горячие атомы могут возникать также при ядерных превращениях, которые сопровождаются испусканием электронов конверсии или низкоэнергетических γ -квантов (например, при изомерных переходах). В этих случаях энергия отдачи мала, но за счет процессов внутренней конверсии и эффекта Оже (см. с. 14 и 13) образующиеся атомы оказываются сильно ионизированными и могут иметь высокие заряды (например, при изомерном переходе $^{80m}\text{Br} \rightarrow ^{80}\text{Br}$ возникают атомы брома с зарядом до +10).

Горячие атомы, возникающие при ядерных превращениях, способны вступать в различные химические реакции, в которые обычные атомы не вступают. Следует иметь в виду, что при любых химических превращениях, протекающих с обычными частицами (атомами, ионами, молекулами), в реакцию способны вступать только те частицы, энергия активации которых превышает энергию активации данного процесса, т. е. частицы, обладающие повышенной энергией. С этой точки зрения можно сказать, что все реакции протекают с участием горячих атомов, и определить горячие атомы как атомы, энергия которых превышает потенциальный барьер данной реакции. Отличие между обычными горячими атомами и горячими атомами, образующимися при радиоактивных превращениях, состоит в следующем.

Распределение по энергиям обычных (тепловых) атомов или молекул, находящихся в тепловом равновесии со средой, подчиняется закону Максвелла—Больцмана. При этом доля горячих частиц в совокупности таких атомов или молекул мала и увеличивается с ростом температуры. Распределение же по энергиям горячих атомов, возникших в результате эффекта отдачи*, законом Максвелла—Больц-

* Обычно совокупность таких атомов называют просто горячими атомами, не указывая, что их происхождение связано с эффектом отдачи и каким-либо ядерным превращением.

мана не описывается. Энергии практически всех горячих атомов, составляющих данную совокупность, почти одинаковы и превышают энергии активации многих (а иногда и всех известных) химических реакций. Поэтому константы скоростей реакций, протекающих с участием горячих атомов, не зависят от температуры.

Горячими могут быть как стабильные, так и радиоактивные атомы, образовавшиеся при том или ином радиоактивном превращении. Наличие радиоактивных свойств значительно облегчает наблюдение за их поведением в различных процессах. Поэтому далее мы будем рассматривать только радиоактивные горячие атомы.

4. Различия в массах стабильных и радиоактивных изотопов одного и того же элемента в ряде случаев сказывается на свойствах веществ, на скоростях протекающих химических процессов и на состоянии термодинамических равновесий. Эти различия составляют сущность так называемых *изотопных эффектов*. При использовании радиоактивных индикаторов наличие изотопных эффектов приводит, как правило, к весьма небольшим изменениям в скоростях химических реакций или незначительным смещениям равновесий. Однако в случае изотопов легких элементов изотопные эффекты могут становиться заметными, что следует учитывать при проведении соответствующих исследований.

§ 2. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В УЛЬТРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

1. Микро- и макрокомпонент

При выполнении многих работ с радиоактивными индикаторами оказывается необходимым использовать растворы (пары), содержащие радионуклиды без носителя. В таких случаях общая масса радиоактивного вещества весьма мала. Соединение, содержащееся в изучаемой системе в малых (индикаторных) количествах, принято называть *микрокомпонентом*. Если в системе наряду с микрокомпонентом содержится в относительно больших количествах какое-либо другое соединение, то его называют *макрокомпонентом*. В большинстве случаев, когда речь идет о наличии в системе микро- и макрокомпонентов, химическая природа соединений, соответствующих этим компонентам, близка между собой. Если в системе имеется растворитель или инертный газ-носитель, то их макрокомпонентами обычно не называют.

Следует отметить, что точные границы концентраций, в пределах которых вещество можно считать макро- или микрокомпонентом, не определены. В случае макрокомпонента часто принимают, что его концентрация должна быть настолько большой, чтобы содержание этого компонента как во всей системе, так и в ее отдельных фазах можно было бы достаточно точно определить обычными аналитическими методами (титриметрическим, гравиметрическим анализом и т. д.). Верхняя граница значений молярной доли, ниже которой примесное вещество можно считать микрокомпонентом, в разных системах варьирует от 1 до $10^{-10}\%$ и менее. Термодинамически микрокомпонентом

считают вещество, присутствие которого в системе не вызывает изменения коэффициента термодинамической активности макрокомпонента.

Макрокомпонент при определенных условиях (понижении температуры, изменении рН и т. п.) способен образовать собственную твердую или жидкую фазу, а микрокомпонент собственной конденсированной фазы образовать не может. Так, если микрокомпонентом является соединение, находящееся в растворе в диссоциированном виде, то произведение концентраций его ионов обычно значительно ниже его произведения растворимости, и это соединение не образует осадка.

Поведение микрокомпонента имеет ряд характерных особенностей, которые наиболее существенны, когда речь идет о гетерогенных процессах. Так, поведение микрокомпонента в растворе при кристаллизации макрокомпонента во многом зависит от наличия в растворе посторонних примесей или специально введенных в раствор веществ (антиносителей, см. с. 139).

Микрокомпонент, присутствующий в растворе, может проявлять способность к коллоидообразованию и адсорбции на различных поверхностях, что представляет собой одну из причин потерь радиоактивного индикатора из растворов без носителей.

Особенности поведения микрокомпонента проявляются независимо от того, содержит он радиоактивные атомы или нет. В данной книге нас интересуют ультраразбавленные растворы радиоактивных веществ, поэтому далее мы будем условно считать, что микрокомпонент обязательно содержит радиоактивные атомы.

Знание закономерностей, определяющих поведение индикаторных количеств веществ, позволяет свести к минимуму возможность неконтролируемых потерь радиоактивного индикатора или предотвратить его загрязнение посторонними примесями. Кроме того, обнаруженные закономерности могут широко использоваться в целом ряде областей прикладной химии: при получении сверхчистых веществ, полупроводников, ферритов и т. п. Наконец, использование особенностей поведения веществ в ультрамалых концентрациях лежит в основе важнейших методов концентрирования и разделения радионуклидов.

2. Коллоидообразование

Радиоактивные вещества, находящиеся в индикаторных количествах в растворе, часто способны к коллоидообразованию. Их способность образовывать коллоидные растворы может быть немного выше, чем у нерадиоактивных веществ, за счет появления под действием излучения в отдельных областях раствора избыточных зарядов, препятствующих агрегации и коагуляции возникших коллоидных частиц. Кроме того, даже когда речь идет не об индикаторных количествах радиоактивных веществ, а, например, о радиоактивном осадке сравнительно большой массы, в растворе могут появляться коллоидные частицы, что связано с действием излучения, нарушающим структуру осадка и вызывающим его пептизацию.

Коллоиды, образованные радиоактивными веществами, могут быть двух типов: *истинные коллоиды* и так называемые *псевдоколлоиды*.

Истинные коллоиды возникают в растворе в результате образования собственной фазы микрокомпонента, что возможно, если произведение концентраций ионов превышает ПР этого соединения. Псевдоколлоиды, напротив, могут образовываться как в этих условиях, так и тогда, когда концентрация ионов не обеспечивает достижения ПР в растворе. Возникновение псевдоколлоидов связано с адсорбцией ионов или недиссоциированных молекул радиоактивных веществ на коллоидных частицах, образованных другими (примесными) веществами. К образованию псевдоколлоидов в определенных областях рН склонны, например, гидроксиды висмута, свинца, протактиния и ряда других элементов.

С течением времени размеры и заряд коллоидных частиц претерпевают изменения — наблюдается старение, связанное с процессами перезарядки, коагуляции и т. п. Наличие этих процессов создает известные трудности для определения физико-химического состояния радионуклида в растворе и его количественных измерений. К тому же поведение радионуклида различно в условиях образования истинных коллоидов и псевдоколлоидов. С образованием коллоидных форм может быть связано аномальное поведение микрокомпонента при кристаллизации, экстракции, ионном обмене. Процесс коллоидообразования следует учитывать также при определении растворимости малорастворимых соединений, особенно в случаях, когда растворение сопровождается гидролизом.

Легче других в коллоидное состояние переходят элементы, относящиеся к так называемым переходным металлам (такие, как цирконий, ниобий, гафний и т. д.). Цирконий, например, даже в макроконцентрациях и в умеренно кислых растворах способен образовывать коллоидные формы, содержащие полимерные молекулы различного состава. Количественные соотношения между различными формами медленно меняются со временем, и равновесие между ними практически недостижимо. Положение осложняется еще и из-за того, что микроколичества циркония-95 легко сорбируются на коллоидных частичках кремниевой кислоты, переходящей в раствор из стенок стеклянной посуды при длительном хранении в ней водных растворов.

Так как поведение веществ в коллоидном состоянии сильно отличается от их поведения в истинных растворах и, кроме того, соотношение между различными коллоидными и ионными формами в растворе меняется с течением времени, для получения воспроизводимых данных при работе с радиоактивными индикаторами следует стремиться к максимальному снижению коллоидообразования. Этому способствует тщательная очистка растворов от примесей (например, путем ультрацентрифугирования, ультрафильтрации, диализа и т. п.); внесение в раствор макроколичеств того же соединения, содержащего стабильные атомы; увеличение кислотности раствора; правильный выбор материала посуды и т. п. В случае циркония-95, например, можно обеспечить идентичность поведения внесенных в раствор радиоактивных атомов циркония-95 и стабильных атомов циркония,

содержащихся в том же растворе в макроколичествах, путем нагревания исходного раствора в платиновой посуде с плавиковой кислотой.

Образование псевдоколлоидов микрокомпонентами тесно связано с их способностью адсорбироваться на различных поверхностях. Обсуждению этого вопроса посвящен следующий раздел.

3. Адсорбция радионуклидов

Напомним, что *адсорбцией* называют самопроизвольное концентрирование вещества из объема фаз на границе раздела между ними.

Адсорбционные явления при работах с радиоактивными индикаторами играют большую роль, вызывая значительное перераспределение радиоактивных атомов между раствором и осадком, а также между растворами и контактирующими с ними материалами, такими, как стекло, резина, металлы, пластики и т. д.

Рассмотрим сначала адсорбцию на ионных (гетерополярных) кристаллах. Как известно, в этом случае различают процессы *первичной* и *вторичной* адсорбции. При первичной адсорбции ионы радионуклида входят в поверхностный слой кристалла адсорбента. По механизму первичной адсорбции из раствора могут адсорбироваться те ионы, которые способны входить в кристаллическую решетку адсорбента. Заметим, что для осуществления первичной адсорбции достаточно поверхностного (двумерного) изоморфизма между соответствующими соединениями. Так, хотя CaSO_4 и BaSO_4 не способны совместно кристаллизоваться, первичная адсорбция ионов кальция на поверхности осадка BaSO_4 все-таки наблюдается, поскольку в данном случае существует двумерное подобие между гранями кристаллических решеток обоих сульфатов.

При первичной адсорбции распределение адсорбируемого иона между раствором и поверхностью твердой фазы определяется соотношением

$$N_T/N_P = D (\dot{N}_T / \dot{N}_P), \quad (4.1)$$

где N_T и N_P — число атомов стабильного изотопа в поверхностном слое твердой фазы и в объеме раствора; \dot{N}_T и \dot{N}_P — число атомов радиоактивного изотопа в поверхностном слое твердой фазы и в растворе соответственно; D — коэффициент сокристаллизации, который зависит от температуры и природы участвующих в адсорбции ионов (подробнее о коэффициенте сокристаллизации см. § 2, 4 этой главы).

При адсорбции изотопного иона $D = 1$ и соотношение (4.1) переходит в

$$N_T/N_P = \dot{N}_T / \dot{N}_P. \quad (4.2)$$

Отметим, что уравнение (4.2) отвечает случаю равномерного распределения изотопа при изотопном обмене между поверхностью адсорбента и раствором.

Рассмотрим теперь вторичную адсорбцию. Представим себе, что в раствор внесли кристаллы какого-либо практически нерастворимого ионного соединения (например, AgI), причем в растворе уже имелся избыток одного из ионов, входящих в состав кристаллической решетки соединения (в рассматриваемом случае ионов Ag^+ или I^-). Некоторая часть избыточных ионов будет адсорбироваться на поверхности осадка, вследствие чего на границе раздела твердой и жидкой фаз возникнет разность потенциалов (рис. 55). Как видно из рисунка, вблизи заряженной поверхности твердой фазы концентрируются ионы противоположного знака, образуя наружную обкладку двойного электрического слоя. Адсорбцию ионов во внешней части двойного электрического слоя называют вторичной адсорбцией (часто ее называют также вторичной обменной адсорбцией). Она обусловлена кулоновскими электростатическими силами и в отличие от первичной адсорбции сильно зависит от знака и заряда поверхности и сорбируемых ионов, а также ионной силы раствора.

По механизму вторичной обменной адсорбции могут адсорбироваться ионы, имеющие заряд, противоположный по знаку заряду поверхности адсорбента. Этот вид адсорбции имеет большое значение в практике работ с радиоактивными индикаторами.

Кроме указанных видов адсорбции, на границе раздела фаз может происходить так называемая *молекулярная* или *нейтральная адсорбция*. Молекулярная адсорбция нейтральных молекул обусловлена вандерваальсовыми силами и происходит по всей поверхности сорбента. Молекулярная адсорбция может быть значительной, особенно если используются адсорбенты с хорошо развитой поверхностью.

Пример 32. 50 мл слабосолянокислого раствора циркония-95 без носителя с объемной активностью 1 МБк/мл поместили в химический стакан на 100 мл (поверхность соприкосновения раствора со стеклом составила 30 см²). Оценим, как может уменьшиться объемная активность раствора за счет молекулярной адсорбции на стенках стаканчика. При расчете примем, что в состав каждой адсорбируемой молекулы входит только один атом циркония-95 и что адсорбированные молекулы могут покрыть стекло только одним мономолекулярным слоем (т. е. слоем толщиной в одну молекулу). Для простоты будем также считать, что эти молекулы имеют форму кубиков, сторона которых равна 10⁻⁷ см.

Всего в исходном растворе находилось $10^6 \cdot 50 = 5 \cdot 10^7$ Бк ⁹⁵Zr. Учитывая это значение абсолютной активности и принимая во внимание период полурас-

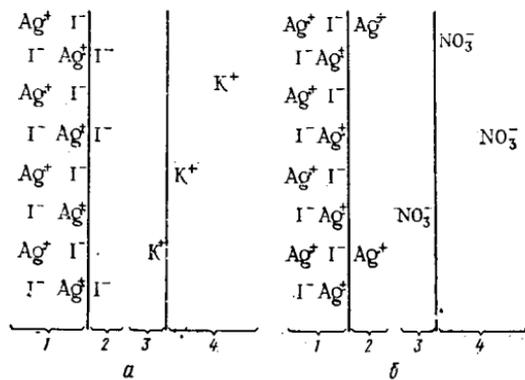


Рис. 55. Структура двойного электрического слоя на границе между кристаллом AgI и раствором:

а — в растворе избыток ионов I^- (поверхность заряжена отрицательно); б — в растворе избыток ионов Ag^+ (поверхность заряжена положительно); 1 — кристалл AgI ; 2 — прочно связанный внутренний слой; 3 — прочно связанный внешний слой; 4 — диффузный слой

пада ^{95}Zr , равный $T_{1/2} = 65$ сут (табл. П.1), найдем общее число атомов $N_{\text{исх}}$ циркония-95 в исходном растворе. Для этого сначала по формуле (1.38) определим постоянную распада λ этого радионуклида, которая оказывается равной $1,23 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Далее, используя формулу (1.33), находим $N_{\text{исх}}$:

$$N_{\text{исх}} = 5 \cdot 10^7 / (1,23 \cdot 10^{-7}) = 4 \cdot 10^{14}.$$

Так как площадь, занимаемая на поверхности стекла одной молекулой, равна $10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \text{ см}^2$, то на 1 см^2 стекла может при образовании мономолекулярного слоя адсорбироваться до 10^{14} молекул, а на 30 см^2 — $10^{14} \cdot 30 = 3 \cdot 10^{15}$ молекул. Таким образом, при данных условиях на стенках посуды может адсорбироваться практически весь (!) цирконий-95, содержащийся в исходном растворе.

Конечно, выполненный расчет носит несколько формальный характер. На поверхности стекла могут адсорбироваться не только молекулы, содержащие ^{95}Zr , но и молекулы примесных веществ, обычно содержащихся в микроконцентрациях в воде. Определенной способностью адсорбироваться обладают и молекулы растворителя — воды. Кроме того, при молекулярной адсорбции не все молекулы адсорбируются, часть их остается в растворе. Поэтому полученный результат следует рассматривать только как верхнюю оценку адсорбции ^{95}Zr . Тем не менее данный пример показывает, сколь значительными могут быть потери радионуклида в растворе за счет молекулярной адсорбции.

Рассмотренные адсорбционные процессы протекают достаточно быстро и, как правило, обратимо, т. е. в условиях равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции. Однако адсорбированные в поверхностном слое адсорбента ионы или молекулы могут медленно диффундировать в глубь твердой фазы, освобождая на поверхности места для сорбции дополнительных количеств вещества из раствора. Кроме того, наряду с физическими явлениями, обуславливающими адсорбцию, возможно и химическое взаимодействие адсорбируемого вещества (адсорбата) с адсорбентом (так называемая хемосорбция). Эти причины приводят к тому, что далеко не всегда удастся десорбировать полностью радиоактивные атомы из адсорбента, в особенности если процессы адсорбции и десорбции разделены значительным промежутком времени.

В большинстве реальных ситуаций имеют место одновременно различные виды адсорбции. В зависимости от свойств адсорбента, адсорбата и других условий адсорбция может приводить к образованию на поверхности слоя толщиной в одну молекулу (мономолекулярная адсорбция) или в две или несколько молекул (полимолекулярная адсорбция).

Адсорбцию обычно характеризуют с помощью так называемой *изотермы адсорбции*, выражающей связь между адсорбированным количеством вещества Γ и его равновесной (при данных условиях) концентрацией в растворе. Для определения изотерм адсорбции при постоянной температуре экспериментально изучают равновесное распределение адсорбата между адсорбентом и раствором.

Для описания адсорбции используют различные уравнения, например широко известное уравнение изотермы Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{B + C}, \quad (4.3)$$

где Γ_{∞} — емкость адсорбента, т. е. предельное количество вещества,

которое может быть адсорбировано в монослое; C — равновесная концентрация этого же вещества в растворе; B — постоянная.

При достаточной малых концентрациях, соответствующих использованию радионуклидов без носителей, величиной C в знаменателе правой части уравнения (4.3) можно пренебречь. Тогда получим

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{B} = kC, \quad (4.4)$$

где k — постоянная. Из (4.4) вытекает, что при малых концентрациях количество адсорбированного вещества пропорционально его концентрации в растворе.

Из других уравнений изотермы адсорбции следует упомянуть еще уравнение Фрейндлиха:

$$\Gamma = kC^n, \quad (4.5)$$

где k и n — постоянные ($n \leq 1$).

Вид изотермы адсорбции зависит как от природы адсорбента, так и от природы адсорбата и его состояния в растворе (знак и заряд иона, наличие комплексообразования, гидролиза, полимеризации, коллоидообразования и т. д.). Форма изотермы адсорбции может нести информацию о дополнительных явлениях, сопровождающих адсорбцию (наличие капилляров на поверхности, взаимодействие адсорбированных частиц между собой на поверхности адсорбента и др.). Для решения различных задач (концентрирование радионуклидов, выделение их из продуктов деления и т. д.) важно иметь сведения о начальных участках изотерм адсорбции, полученных при крайне низких концентрациях веществ в растворе. Применение радиоактивных индикаторов дает возможность изучать адсорбционные изотермы до концентрации 10^{-10} г/см³ и ниже.

В настоящее время накоплен большой материал по изучению адсорбции радионуклидов. Тем не менее точный учет количества радиоактивных веществ, переходящих в различных условиях на поверхность твердых тел или, наоборот, с поверхности в раствор, возможен далеко не всегда. Картина особенно осложняется, когда в растворе одновременно присутствует несколько соединений, пусть даже в микроконцентрациях. Поэтому в работах с использованием радиоактивных веществ, не связанных с применением адсорбции для разделения и выделения радионуклидов или не посвященных специально изучению адсорбции, стремятся всячески снизить адсорбцию веществ из используемых растворов.

При проведении экспериментальных работ методом радиоактивных индикаторов следует учитывать, что радионуклиды в весьма значительной степени адсорбируются на стекле, в особенности если работают с растворами радионуклидов без носителя (см. пример 32). Адсорбция способствует присутствию загрязнений или механических дефектов на поверхности стекла, поэтому рекомендуется использовать тщательно вымытую посуду, не имеющую механических дефектов. Для того чтобы избежать десорбционного перехода в раствор посторонних радиоактивных примесей, поглощенных стенками стек-

лянной посуды ранее, для работ с определенным радионуклидом следует пользоваться одной и той же посудой. На кварцевом стекле адсорбция меньше, и поэтому его рекомендуется использовать для работ с сильно адсорбирующимися элементами. Нужно, однако, иметь в виду, что некоторые элементы (например, ниобий) адсорбируются на кварцевом стекле даже в кислых средах.

Наряду со стеклом значительная адсорбция имеет место на бумаге, резине, каучуке; несколько меньшая — на фенолформальдегидных пластмассах. Сравнительно невелика адсорбция на нержавеющей стали, полиэтилене и тефлоне, но даже в этих случаях ею далеко не всегда можно пренебречь. Можно заключить, что в настоящее время отсутствуют материалы, адсорбция на которых во всех случаях была бы пренебрежимо мала.

4. Соосаждение и сокристаллизация микроколичеств радиоактивных веществ

При работе с радиоактивными индикаторами часто приходится сталкиваться с системами, представляющими собой многокомпонентный раствор (расплав) или пар и содержащими наряду с нерадиоактивными макрокомпонентами микроколичества какой-либо формы радионуклида (микрокомпонент). Предположим, что в системе, содержащей один макрокомпонент и один микрокомпонент, начала формироваться твердая фаза макрокомпонента (в результате понижения температуры, в ходе химической реакции или под действием каких-либо иных причин). Так как содержание микрокомпонента в системе чрезвычайно мало, то он собственную твердую фазу при этом не образует. Тем не менее практически всегда наблюдается увлечение микрокомпонента формирующимся осадком макрокомпонента. Это явление одновременного перехода микро- и макрокомпонентов в твердую фазу получило название *соосаждения*.

Соосаждение может быть обусловлено процессами захвата (сегрегации) примеси поверхностью растущих частиц осадка, быстрой диффузией атомов примеси в объем твердой фазы или совместной кристаллизацией микро- и макрокомпонентов. В последнем случае говорят о *сокристаллизации* микрокомпонента с кристаллами макрокомпонента.

Соосаждение за счет захвата (сегрегации) и диффузии может протекать на различных осадках (кристаллических и аморфных), но особенно характерно оно для осадков с сильно дефектной внутренней структурой и большой поверхностью (гидроксиды алюминия, железа, марганца; сульфиды тяжелых металлов и т. д.). Степень захвата микрокомпонента такими осадками в ходе их формирования может быть столь большой, что полученный после отделения осадка раствор часто оказывается практически свободным от радиоактивных атомов. Это явление широко используется, например, при дезактивации загрязненной радиоактивностью воды.

При соосаждении микрокомпонент может сконцентрироваться в приповерхностном слое осадка или распределиться по объему твердой

фазы. Характер распределения сильно меняется в зависимости от условий, при которых протекает соосаждение.

Одним из возможных предельных случаев является *гомогенное распределение* микрокомпонента по всему объему кристаллов макрокомпонента, т. е. образование твердого раствора. К такому распределению может привести, в частности, сокристаллизация, когда микро- и макрокомпоненты изоморфны между собой. При гомогенном распределении микрокомпонента в ряде случаев оказывается, что отношение концентрации микрокомпонента в кристаллах к концентрации в растворе постоянно и не зависит от общего количества микрокомпонента в системе (закон Хлопина):

$$K_X = \frac{C_{ТВ}^*}{C_{Ж}^*}, \quad (4.6)$$

где K_X — постоянная при данной температуре и для данной системы величина, называемая постоянной Хлопина; $C_{ТВ}^*$ и $C_{Ж}^*$ — концентрации микрокомпонента соответственно в твердой и жидкой фазах (содержание микрокомпонента в единице объема соответствующих фаз).

Распределение микрокомпонента, описываемое формулой (4.6), соответствует установлению в системе термодинамического равновесия, при котором химические потенциалы микрокомпонента в обеих фазах одинаковы. К достижению такого равновесия приводит многократная перекристаллизация полидисперсного осадка (при этом необходимо, чтобы скорость роста кристаллов была достаточно мала).

Для обработки экспериментальных результатов формулу (4.6) обычно преобразуют следующим образом. Обозначим общее содержание микрокомпонента в системе через a , макрокомпонента — через b , содержание микро- и макрокомпонентов в твердой фазе — соответственно через x и y . Равновесное содержание макрокомпонента в 1 мл раствора примем равным $C_{нас}$, а плотность кристаллов — ρ . При этих обозначениях объем твердой фазы равен y/ρ , а жидкой — $(b-y)/C_{нас}$. Учитывая это, из формулы (4.6) получаем

$$K_X = \frac{x : \frac{y}{\rho}}{(a-x) : \frac{b-y}{C_{нас}}} = \frac{x\rho(b-y)}{yC_{нас}(a-x)},$$

откуда находим, что

$$\frac{x}{y} = \frac{K_X C_{нас}}{\rho} \frac{(a-x)}{(b-y)}. \quad (4.7)$$

Так как $C_{нас}$ (концентрация насыщенного раствора макрокомпонента) и ρ — величины, постоянные при данной температуре, дробь $K_X C_{нас}/\rho$ также представляет собой константу. Ее принято обозначать через D и называть *коэффициентом сокристаллизации*. Таким образом, уравнение (4.7) можно переписать в виде

$$x/y = D(a-x)/(b-y). \quad (4.8)$$

Коэффициент сокристаллизации D показывает, во сколько раз при равновесном распределении микрокомпонента его доля (по отношению к макрокомпоненту) в твердой фазе (или пропорциональная ей удельная активность кристаллов) отличается от его доли по отношению к макрокомпоненту в растворе (от удельной активности раствора). Если $D > 1$, то кристаллы обогащаются микрокомпонентом, если $D < 1$, то, наоборот, кристаллы обедняются микрокомпонентом. Для распределения микрокомпонента, представляющего собой то же соединение, что и макрокомпонент, но отличающегося только по изотопному составу, $D = 1$.

Пример 33. Рассчитаем значение D для системы BaCl_2 (микрокомпонент) — BaCl_2 (макрокомпонент) — H_2O при 25°C , если известно, что выделившиеся из раствора кристаллы содержат $2/3$ имевшегося в системе BaCl_2 и $1/3$ BaCl_2 и распределение микрокомпонента в системе соответствует достижению термодинамического равновесия,

При решении примем, что $x = 2/3$, $y = 1/3$, $a - x = 1/3$, $b - y = 2/3$. С помощью формулы (4.8) находим

$$D = \frac{2/3 \cdot 2/3}{1/3 \cdot 1/3} = 4.$$

Другим предельным случаем распределения микрокомпонента по объему кристаллов при сокристаллизации является так называемое *логарифмическое распределение*. Оно наступает, когда осадок выделяется из слабо пересыщенного раствора путем снятия пересыщения на заранее внесенных затравках. При этом необходимо, чтобы осадок обладал однородной поверхностью, объемная структура осадка была совершенна, а сам осадок не подвергался созреванию (т. е. был стабилизирован). Соблюдение всех этих условий приводит к тому, что в любой момент времени поверхность кристаллов находится в равновесии с жидкой фазой и в растворе отсутствуют градиенты концентраций. Поэтому можно считать, что для каждого элементарного слоя распределение микрокомпонента отвечает формуле (4.8), т. е. отношение количеств микро- (dx) и макро- (dy) компонентов, переходящих из раствора в элементарный слой кристаллов, пропорционально отношению содержания этих компонентов в растворе. Такому распределению отвечает следующее дифференциальное уравнение:

$$dx/dy = \lambda (a - x)/(b - y), \quad (4.9)$$

где λ — постоянная сокристаллизации, а остальные обозначения — те же, что и в формуле (4.8). Учитывая, что $x = 0$ при $y = 0$, из уравнения (4.9) путем разделения переменных и последующего интегрирования можно получить

$$\ln \frac{a-x}{a} = \lambda \ln \frac{b-y}{b}. \quad (4.10)$$

Уравнение (4.10), впервые выведенное Дернером и Госкинсом, соответствует неравномерному распределению микрокомпонента по объему кристаллов. Если $\lambda > 1$, то концентрация микрокомпонента в центре кристалла будет максимальна и по мере роста кристаллов

будет падать от центра к периферии. При $\lambda < 1$, наоборот, концентрация микрокомпонента возрастает от центра к периферии.

Распределение радионуклида по объему твердой фазы при соосаждении в большинстве случаев не подчиняется ни уравнению (4.8), ни уравнению (4.10). Эти уравнения, как правило, можно использовать для получения информации только тогда, когда соосаждение приводит к образованию твердого раствора и протекает в условиях, применительно к которым выведена соответствующая формула. Математическое описание реально наблюдаемых распределений весьма трудно и разработано сравнительно слабо. Также не до конца выяснены и многие важные вопросы кинетики соосаждения, хотя в этом направлении проводятся весьма интенсивные исследования.

5. Особенности электрохимического поведения соединений в ультраразбавленных растворах

Как известно, электродный потенциал E системы, состоящей из электрода сравнения и металла, опущенного в раствор собственных ионов, определяется уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (4.11)$$

где a — термодинамическая активность иона в растворе; E_0 — нормальный электродный потенциал (потенциал при $a = 1$); n — число электронов, участвующих в реакции; T — абсолютная температура; R — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); F — постоянная Фарадея, равная 96 480 Кл/моль.

В случае ультраразбавленных растворов при их малой ионной силе величину a вполне оправданно можно заменить концентрацией соединения C . Однако применение уравнения (4.11) к ультраразбавленным растворам связано с целым рядом трудностей, из-за которых определить электродный потенциал непосредственно по этому уравнению не удается. Эти трудности вызваны следующими обстоятельствами.

1. При очень низких значениях концентрации C радиоактивных веществ скачок потенциала, обусловленный выделением ионов на электроде, очень мал и точно измерить его нельзя.

2. Значение электродного потенциала в ультраразбавленном растворе определяется, как правило, не изучаемым микрокомпонентом, а примесями, находящимися в растворе (например, растворенным кислородом и т. п.).

3. Действительная концентрация микрокомпонента, содержащегося в виде ионов в растворе, может быть существенно ниже исходной за счет адсорбции микрокомпонента на посторонних коллоидных частицах, на стенках сосуда, за счет химических реакций микрокомпонента с растворителем или присутствующими в растворе примесями.

4. Концентрация микрокомпонента в растворе обычно столь мала (ниже 10^{-7} моль/л), что не обеспечивает образования на электроде мономолекулярного (моноатомного) слоя, существование которого подразумевается при выводе уравнения (4.11).

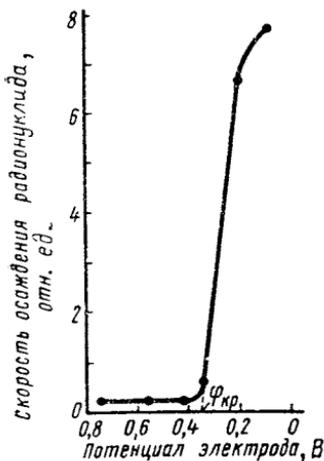


Рис. 56. Зависимость скорости осаждения радионуклида от потенциала электрода (потенциал электрода дан по отношению к нормальному каломельному электроду)

По этим причинам для электрохимической характеристики микрокомпонента принято использовать не электродные потенциалы, а значения так называемых *критических потенциалов осаждения* $\varphi_{кр}$. Критическим потенциалом осаждения радионуклида называют измеренное по отношению к электроду сравнения значение электродного потенциала, при котором скорость осаждения данного нуклида резко возрастает.

Для определения значений $\varphi_{кр}$ используют принципиально ту же аппаратуру, что и для определения электродных потенциалов, но вместо измерения плотности тока контролируют скорость осаждения радионуклида на электроде. На основании результатов, полученных за одни и те же промежутки времени, но при разных потенциалах, строят график зависимости скорости осаждения от потенциала электрода и по нему находят $\varphi_{кр}$ (рис. 56).

Зависимость критического потенциала осаждения радионуклида от его концентрации в растворе выражается уравнением

$$\varphi_{кр} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (4.12)$$

аналогичным уравнению (4.11). В уравнении (4.12) φ_0 — нормальный электродный потенциал. В случае, если электрохимическое поведение микрокомпонента подчиняется уравнению Нернста (4.11), значение E_0 , найденное с помощью уравнения (4.11) для макроколичеств элемента, и значение φ_0 , определенное для микроконцентраций по уравнению (4.12), должны совпадать.

Выполнено большое число работ по изучению применимости уравнения Нернста к ультраразбавленным системам. Эти работы показали, что в большинстве случаев при точном учете причин, приводящих к изменению концентрации ионов микрокомпонента в растворе, уравнение (4.11) применимо к ультраразбавленным системам вплоть до концентраций 10^{-12} — 10^{-14} моль/л. Следовательно, при решении практических задач электрохимического разделения радионуклидов электролизом можно пользоваться уравнением Нернста, но в каждом конкретном случае решение вопроса о применимости этого уравнения нуждается в специальных исследованиях.

Пример 34. Выясним, подчиняется ли процесс осаждения на платиновом катоде ^{65}Zn уравнению Нернста, если критические потенциалы осаждения ^{65}Zn , определенные для 10^{-5} и 10^{-9} моль/л растворов ZnCl_2 при 25°C , равны, соответственно, $-0,903$ и $-1,025$ В. Нормальный электродный потенциал цинка E_0 равен $-0,762$ В.

Используя условия примера, найдем значения φ_0 для обоих случаев. Заменяя в формуле (4.12) термодинамическую активность a концентрацией C и переходя к десятичным логарифмам, получим

$$\varphi_0 = \varphi_{кр} - \frac{2,3RT}{nF} \lg C, \quad (4.13)$$

где 2,3 — коэффициент перехода от натуральных логарифмов к десятичным. В нашем случае $n = 2$, $T = 298$ К. Подставляя в (4.13) числовые значения соответствующих величин, находим

$$\varphi_{0,(1)} = -0,903 - \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96\,480} \lg 10^{-5} = -0,755 \text{ В}$$

и

$$\varphi_{0,(2)} = -1,025 - \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96\,480} \lg 10^{-9} = -760 \text{ В.}$$

Выполненный расчет показывает, что значения $\varphi_{0(1)}$ и $\varphi_{0(2)}$, найденные с использованием микроколичеств ^{65}Zn , хорошо совпадают со значением $E_0 = -0,762$ В. Таким образом, можно сделать вывод о применимости уравнения Нернста к процессу электроосаждения микроколичеств ^{65}Zn .

§ 3. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Радиационными эффектами называют химические изменения, возникающие в веществах под действием излучений. Если вещество содержит радионуклид, то испускаемое радиоактивными ядрами излучение, взаимодействуя со средой, вызывает ионизацию и возбуждение молекул. При этом возбужденные молекулы могут диссоциировать на ионы или свободные радикалы. Так, молекулы воды под действием излучения разлагаются, давая ионы H_2O^+ , H^+ , OH^- и другие и свободные радикалы H , OH , HO_2 и др. Эти ионы и свободные радикалы вступают в различные химические реакции между собой и с нейтральными молекулами, в результате чего образуются H_2 , H_2O_2 , O_2 и другие продукты.

Количественно действие излучения на вещество можно характеризовать радиационно-химическим выходом. Радиационно-химический выход показывает, сколько молекул исходного вещества распадается или сколько молекул какого-либо продукта образуется на каждые 100 эВ энергии, поглощенной в веществе. В частности, при поглощении 100 эВ водой в жидком состоянии разложение претерпевают 4 молекулы H_2O [условно это принято обозначать так: $G(-\text{H}_2\text{O}) = 4$]. При этом образуются различные продукты. Среди них выход H_2 , например, составляет 0,4 молекулы/100 эВ [$G(\text{H}_2) = 0,4$]; выход H_2O_2 — 1,4 молекулы/100 эВ [$G(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,4$].

Для водных радиоактивных растворов, имеющих сравнительно небольшую объемную активность (приблизительно до 10—100 МБк/мл) радиационные эффекты, обусловленные действием собственного излучения, весьма малы. Большая их часть связана с протеканием окислительно-восстановительных реакций, вызванных появлением в растворе продуктов радиационного разложения (радиолиза) воды — ионов и свободных радикалов.

Радиационные эффекты становятся особенно заметны при обработке высокорadioактивных мишеней, полученных после проведения ядерных реакций. Сильно подвержены действию излучения молекулы органических соединений, меченные углеродом-14 или тритием. Например, метанол, содержащий ^{14}C , под действием собственного β -излучения разлагается, давая воду, этиленгликоль, формальдегид и другие продукты; метилиодид, меченный ^{14}C , при разложении выделяет иод. Как правило, с усложнением строения и состава органической молекулы ее радиационная стойкость быстро падает.

Радиоактивные излучения вызывают также различные изменения в твердых телах. Результат воздействия может заключаться как в деструкции, так и в сшивании молекулярных цепочек (например, при облучении полимеров). В твердых телах радиационные эффекты могут заключаться также в возбуждении окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся газовой выделением; в изменении характера химических связей и т. д.

Под действием излучения может сильно меняться рельеф поверхности, усиливаться коллоидобразование, изменяться активность катализаторов. Поэтому, если при использовании радионуклидов возникает вопрос, не влияют ли на протекание исследуемого процесса радиационные эффекты, следует провести несколько параллельных опытов, варьируя в возможно более широких пределах общую и удельную активность используемых препаратов. Получение в таких опытах идентичных результатов показывает, что влияние радиационных эффектов мало и их можно не учитывать. В противном случае приходится вводить поправки или использовать другие методы исследования, не связанные с применением радионуклидов.

§ 4. ЭФФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ РАДИОАКТИВНОЙ ОТДАЧЕЙ. ХИМИЯ ГОРЯЧИХ АТОМОВ

Каждый элементарный акт превращения атомного ядра (связанный с ядерной реакцией синтеза или распада нуклида), сопровождается испусканием кванта или какой-либо частицы. При этом вследствие закона сохранения импульса возникающее ядро (и весь атом, в состав которого входит это ядро) приобретает импульс, равный импульсу вылетевшей частицы или γ -кванта. Такие ядра называют *ядрами отдачи*.

Энергия, которую приобретает ядро отдачи (так называемая *энергия отдачи* $E_{\text{отд}}$), в первую очередь зависит от энергии и массы вылетевшей частицы или, в случае γ -квантов, только от их энергии. Рассмотрим, каким образом можно найти энергию отдачи, например, при испускании γ -квантов.

Примем, что m — масса ядра отдачи; v — его скорость; E_γ — энергия испущенного γ -кванта; в таком случае импульс γ -кванта p_γ равен

$$p_\gamma = E_\gamma / c, \quad (4.14)$$

где c — скорость света. Согласно закону сохранения импульса

$$mv = E_{\gamma}/c. \quad (4.15)$$

Энергия отдачи $E_{\text{отд}}$ равна

$$E_{\text{отд}} = mv^2/2 = m^2v^2/(2m) = E_{\gamma}^2/(2mc^2). \quad (4.16)$$

Отметим, что энергию отдачи атома, в состав которого входит ядро отдачи, можно принять равной энергии отдачи ядра, так как массы атома и ядра практически равны между собой.

Выразив в формуле (4.16) E_{γ} и mc^2 через МэВ и учитывая, что 1 а. е. м. эквивалентна энергии 931 МэВ, находим

$$E_{\text{отд}} = E_M = E_{\gamma}^2/(1862 M), \quad (4.17)$$

где E_M — энергия отдачи атома (ядра), МэВ, а M — относительная масса атома (ядра).

Так как атом, испытавший отдачу, обычно входит в состав той или иной молекулы, то энергия, которую он приобрел в первый момент, далее перераспределяется между этим атомом отдачи и остальной частью молекулы. После ядерного превращения атом начинает двигаться, причем часто он увлекает за собой и всю остальную часть молекулы. При этом некоторая доля энергии отдачи расходуется на сообщение остатку молекулы кинетической энергии поступательного движения.

В начальный период движение атома отдачи и остальной части молекулы происходит с несколько отличающимися скоростями; поэтому расстояние между ними увеличивается, изменяется длина (а следовательно, и энергия) связи и часть энергии отдачи переходит в энергию возбуждения. При этом, если энергия возбуждения выше энергии связи, то прежде чем кинетические скорости движения атома отдачи и остатка молекулы сравняются, молекула диссоциирует. В том же случае, когда энергия возбуждения оказывается ниже энергии связи, разрыв связи атома отдачи с молекулой не происходит и избыточная энергия высвечивается в виде квантов электромагнитного излучения.

Найдем, как изменяется доля энергии отдачи, идущая на возбуждение молекулы, в зависимости от соотношения масс атома отдачи M и остатка молекулы M_R . Обозначим через E_B энергию возбуждения молекулы, через $E_{\text{п}}$ и V — соответственно энергию и скорость ее поступательного движения. Так как исходная энергия отдачи равна E_M , то

$$E_M = E_B + E_{\text{п}} \quad \text{и} \quad E_B = E_M - E_{\text{п}}. \quad (4.18)$$

Кинетическая энергия поступательного движения молекулы в целом

$$E_{\text{п}} = (M + M_R) V^2/2 \quad (4.19)$$

и, следовательно,

$$E_B = E_M - (M + M_R) V^2/2. \quad (4.20)$$

На основании закона сохранения импульса можно записать:

$$Mv = (M + M_R) V, \quad (4.21)$$

где v — скорость атома после ядерного превращения [см. формулы (4.15) и (4.16)].

Из (4.21) находим, что

$$V = Mv / (M + M_R). \quad (4.22)$$

Подставляя это выражение для V в формулу (4.20), получим

$$\begin{aligned} E_B &= E_M - \frac{M + M_R}{2} \left(\frac{Mv}{M + M_R} \right)^2 = E_M - \frac{M^2 v^2}{2(M + M_R)} = \\ &= E_M - \frac{E_M M}{M + M_R} = E_M \frac{M_R}{M + M_R}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Из полученного для E_B выражения (4.23), следует, что если масса остатка велика ($M_R \gg M$), то

$$E_B \approx E_M. \quad (4.24)$$

В противоположном случае, если $M_R \ll M$, оказывается, что

$$E_B \approx 0 \quad (4.25)$$

и практически вся энергия отдачи переходит в энергию поступательного движения молекулы. При этом разрушения связи атома отдачи с молекулой, как правило, не происходит. Такая картина наблюдается, в частности, при облучении нейтронами газообразных HBr и HI.

Пример 35. Рассчитаем, будет ли разорвана связь атома ^{128}I в молекуле $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ в результате процессов отдачи. Этилиодид облучают медленными нейтронами, причем протекает ядерная реакция $^{127}\text{I} (n, \gamma)^{128}\text{I}$. Энергия γ -квантов, испускаемых компаунд-ядром, равна энергии связи нуклона в ядре атома иода и составляет около 6 МэВ (эта энергия выделяется при присоединении к ядру ^{127}I одного нейтрона). Энергия химической связи атома иода с этильной группой в молекуле $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ составляет около 3 эВ.

Сначала по формуле (4.17) найдем энергию отдачи атома ^{128}I , которую он приобретает в первый момент после испускания γ -кванта:

$$E_M = \frac{6^2}{1862 \cdot 128} \approx 1,51 \cdot 10^{-4} \text{ МэВ} = 151 \text{ эВ}.$$

Далее по формуле (4.23) рассчитаем энергию, потраченную на возбуждение молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$:

$$E_B = 151 \cdot 29 / 157 \approx 28 \text{ эВ}.$$

Эта энергия возбуждения значительно выше энергии связи $\text{C}_2\text{H}_5\text{—I}$, в молекуле этилиодида (3 эВ), и поэтому можно сделать вывод, что данная связь после ядерного превращения разрушится. Следует отметить, что в этом случае энергия возбуждения столь велика, что в принципе возможно разрушение в молекуле не только связи $\text{C}_2\text{H}_5\text{—I}$, но и других связей (C—H, C—C).

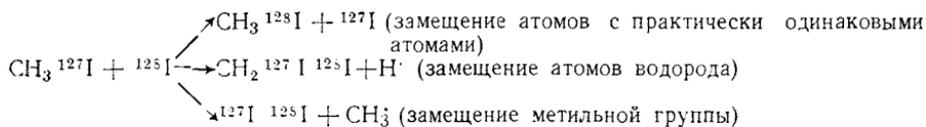
Кинетическая энергия, которую будет иметь атом, покинувший в результате отдачи материнскую молекулу, зависит от многих факторов. Среди них можно отметить следующие: начальная энергия отдачи E_M , полученная атомом после ядерного превращения [формула

(4.17)]; соотношение масс атомов отдачи и массы остальной части молекулы; угол между направлением поступательного движения молекулы после отдачи и направлением движения осколков диссоциации молекулы (если энергия возбуждения достаточна для разрыва связи и диссоциация происходит одновременно с поступательным движением молекулы); энергия, израсходованная на разрыв связей в материнской молекуле. В случае галогеналкилов, например, кинетическая энергия освобожденных атомов галогенов составляет 10—100 эВ.

Формально атом со столь высокой кинетической энергией можно рассматривать как находящийся при сверхвысокой температуре (10^4 — 10^6 К). Отметим, что именно поэтому атомы, имеющие после отдачи повышенную кинетическую энергию, получили название «горячих» (см. с. 114). Избыточная энергия таких атомов обуславливает их повышенную реакционную способность; так как ее значение выше потенциального барьера многих (или даже всех) химических реакций, атомы после отдачи могут вступать во взаимодействие с окружающими молекулами, давая различные продукты, получающиеся в результате замещения атомов, отрыва отдельных атомов или групп атомов и т. д. Многие из реакций, в которые вступают горячие атомы, были бы невозможны, если бы в них участвовали обычные атомы и молекулы среды.

При столкновении с другими атомами «горячий» атом постепенно охлаждается, пока его кинетическая энергия не станет равной обычной энергии тепловых колебаний (около 0,02 эВ при комнатной температуре). Про такой атом говорят, что он «термализовался». В процессе термализации горячие атомы могут вступать в химические реакции, и в конечном итоге они оказываются (в зависимости от природы соединений, их агрегатного состояния и многих других факторов) в различных химических формах. Изучая состав и строение этих форм, можно получить информацию о реакциях, в которые вступают горячие атомы. Исследование этого вопроса составляет предмет специальной области химии — *химии горячих атомов*.

Чаще всего горячие атомы стабилизируются в иных формах, чем исходная, но, однако, некоторая их доля после охлаждения оказывается в составе молекул исходных соединений даже тогда, когда энергия возбуждения в несколько раз выше энергии соответствующей связи. Это явление получило название *удержания*. Например, при облучении нейтронами $\text{CH}_3^{127}\text{I}$ за счет реакций горячих атомов ^{128}I с молекулами среды образуется $\text{CH}_3^{128}\text{I}$, а также $\text{CH}_2^{128}\text{I}$, I^{128}I и другие продукты в согласии со следующей схемой:



Стабилизация горячих атомов в иных формах, чем исходная, создает предпосылки использования эффекта отдачи для разделения и концентрирования радионуклидов, получаемых по ядерным реакциям

типа (n, γ) , $(n, 2n)$, (p, d) и др., т. е. протекающих без изменения порядкового номера. Впервые отделение радиоактивных атомов от стабильных после облучения соединения медленными нейтронами было выполнено Сциллардом и Чалмерсом в 1934 г. При облучении этилиодида нейтронами оказалось, что большая часть образующихся атомов радиоактивного иода-128 стабилизируется в иных валентных формах, чем форма, имеющаяся в исходной материнской молекуле C_2H_5I (например, в виде $^{128}I^0$ и $^{128}I^-$). Обработывая облученный этилиодид водным раствором Na_2SO_3 , удается перевести все эти атомы в иодид-ионы, которые далее легко экстрагируются из органической фазы водой. Таким путем получают радиоактивные препараты иода с высокой удельной активностью (наличие некоторого количества стабильных атомов иода в полученном препарате связано, в частности, с радиационным разложением молекул C_2H_5I и изотопным обменом радиоактивных и нерадиоактивных атомов иода).

Эффект отдачи и образование горячих атомов находят применение при получении высокордиоактивных препаратов, в синтезе меченых органических соединений и других областях химии.

§ 5. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

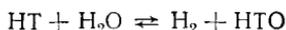
При использовании радионуклидов для изучения химических процессов обычно предполагают, что поведение изотопно замещенных молекул (т. е. молекул, содержащих разные изотопы одного и того же элемента) практически идентично. Как показывают теория и практика, в подавляющем большинстве случаев это предположение вполне оправдано. Однако следует учитывать, что различие масс изотопов может привести у изотопно замещенных молекул к более или менее значительным изменениям некоторых физических и физико-химических характеристик (как термодинамических, так и кинетических). Различия свойств изотопно замещенных молекул (и ионов) получили название *изотопных эффектов*.

Наглядное представление о влиянии изотопных эффектов на физические свойства дает табл. 8, где приведены некоторые характеристики обычной воды H_2O и тяжелой воды D_2O , в состав которой входит стабильный изотоп водорода — дейтерий. Следует отметить, что молекулярные массы H_2O и D_2O заметно различаются между собой (примерно на 11%), что и приводит к столь большим изотопным эффектам. Ясно, что при замене в молекуле воды атомов протия H на радиоактивные атомы трития T различия свойств H_2O и T_2O будут еще сильнее. В тех же случаях, когда относительное различие молекулярных масс M_1 и M_2 двух изотопно замещенных молекул невелико

$\left(\frac{M_1 - M_2}{M_1} \ll 0,01 - 0,02 \right)$, влияние изотопных эффектов на физические свойства становится практически незаметным и его не принимают во внимание.

Изотопные эффекты, связанные с распределением изотопов в равновесных системах, получили название *термодинамических*. Их влияние на распределение изотопов приводит к тому, что константа равновесия

К реакции изотопного обмена становится отличной от единицы (сравните гл. III, § 3, 1). Так, например, для реакции изотопного обмена



опытным путем найдено, что

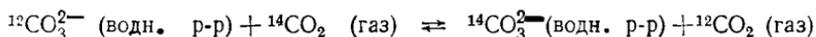
$$K = \frac{[\text{H}_2][\text{HTO}]}{[\text{HT}][\text{H}_2\text{O}]} = 6,26,$$

т. е. равновесие сильно сдвинуто вправо.

Таблица 8. Физические свойства простой (H_2O) и тяжелой (D_2O) воды

Соединение	Плотность при 25° С, кг/м ³	Температура плавления, °С	Температура кипения при нормальном давлении, °С	Относительная вязкость при 25° С	Диэлектрическая постоянная при 25° С
H_2O	0,9967	0,0	100,00	1,000	78,25
D_2O	1,1042	3,8	101,43	1,232	78,54

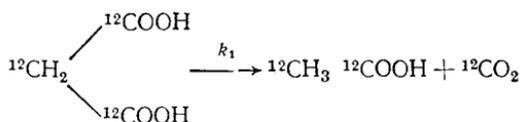
С увеличением массы элемента и уменьшением разности масс изотопных атомов термодинамический изотопный эффект быстро уменьшается. Например, для реакции изотопного обмена при 25° С



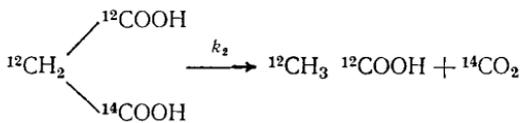
$K = 1,024$. В случае таких легких элементов, как Li, B, C, Cl, термодинамические изотопные эффекты приводят к изменению константы равновесия не более чем на 10%, а для более тяжелых элементов — на 1% и менее.

Различия свойств изотопно замещенных молекул и ионов может сказаться и на скоростях протекающих процессов (так называемые *кинетические изотопные эффекты*). Примером такого эффекта может служить уменьшение приблизительно в 2 раза скорости переноса электрона между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , которое наблюдается при замене H_2O (растворитель) на D_2O .

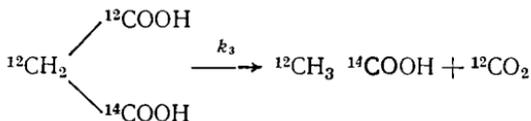
Наиболее полно изучены кинетические изотопные эффекты, связанные с перераспределением изотопов какого-либо элемента в реакциях разложения. Эти эффекты могут быть подразделены на межмолекулярные и внутримолекулярные. Поясним различие между этими видами кинетических изотопных эффектов. Пусть, например, сравнивают скорости декарбоксилирования малоновой кислоты двух различных составов:



и



Наблюдаемое при какой-либо определенной температуре различие констант скоростей k_1 и k_2 связано с так называемым *межмолекулярным кинетическим эффектом*. Однако речь может идти и о сравнении константы скорости k_2 с константой скорости следующего процесса:



В последнем случае речь идет о *внутримолекулярном кинетическом эффекте*. Следует отметить, что его значение не зависит от температуры.

Различия скоростей реакции изотопно замещенных молекул объясняют различиями в энергиях активации соответствующих процессов (а для изотопов водорода — и различиями в числе соударений реагирующих молекул). При замене легкого изотопа какого-либо элемента на более тяжелый любая реакция протекает медленнее. Значение кинетического изотопного эффекта быстро падает с увеличением массы элемента и уменьшением разности масс изотопно замещенных молекул и изотопных атомов. Так, если для пары изотопов Н/Т кинетический изотопный эффект (отношение констант скоростей прямой и обратной реакций $k_{\text{п}}/k_{\text{об}}$) при 25° С равен приблизительно 60 (наибольшее известное значение), то для пары $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ он снижается до 1,50, а для пары $^{127}\text{I}/^{131}\text{I}$ — до значения 1,02, практически не отличающегося от единицы.

Резюмируя этот раздел, можно сделать вывод, что изотопные эффекты следует, безусловно, учитывать при работах с изотопами водорода и, в значительно меньшей степени, при работах с изотопами таких легких элементов, как Li, Be, B, C и N. В случае использования изотопов более тяжелых элементов поправками, обусловленными изотопными эффектами, можно пренебречь, так как их значение обычно составляет 1—3% и менее.

ВОПРОСЫ

1. Как известно, функцию меченых атомов могут выполнять не только радиоактивные, но и стабильные нуклиды. Какие особенности поведения меченых атомов из приведенных в § 4.1 относятся одновременно и к радиоактивным, и к стабильным меченым атомам?
2. Можно ли про нерадиоактивное вещество сказать, что оно имеется в индикаторных количествах?
3. Какие растворы радиоактивных веществ получили название растворов без носителя?
4. Какими причинами могут быть вызваны неконтролируемые потери радиоактивных веществ из раствора?
5. В чем состоят различия между истинными коллоидами и псевдоколлоидами?

6. Какими способами можно снизить возможность коллоидообразования в ультраразбавленном растворе?

7. В чем заключаются различия между механизмами первичной и вторичной адсорбции?

8. Какие виды адсорбции могут иметь место на поверхности стекла?

9. Каким образом характеризуют адсорбцию при постоянной температуре?

10. Перечислите способы, позволяющие снизить адсорбционные потери радиоактивного вещества на стенках стеклянной посуды.

11. Напишите формулу, характеризующую распределение микрокомпонента при кристаллизации в случае установления термодинамического равновесия.

12. Чем отличаются условия сокристаллизации, приводящие к равновесному распределению примеси, от условий сокристаллизации, при которых наступает логарифмическое распределение примеси?

13. Перечислите причины, по которым электрохимическое поведение радионуклида в растворе может не подчиняться уравнению Нернста (4.11).

14. Что называют критическим потенциалом осаждения?

15. К каким последствиям приводят радиационные эффекты при облучении воды?

16. Дайте определение понятия «радиационно-химический выход».

17. Допустим, что три ядра равной массы испытывают радиоактивное превращение, испуская: первое — α -частицу, второе — β -частицу, третье — γ -квант. Энергия частиц и γ -квантов равны между собой. В каком случае энергия отдачи ядра будет выше?

18. В каких случаях атом, испытавший отдачу, покидает исходную молекулу?

19. По аналогии со схемой, приведенной на с. 131, составьте схему взаимодействия C_2H_5Br с горячим атомом ^{82}Br . Какие продукты при этом могут образоваться?

20. Какие эффекты называют «изотопными»?

21. При окислении пропионовой кислоты $CH_3CH_2^{14}COOH$ дихроматом калия в кислой среде образуются уксусная кислота и диоксид углерода. Известно, что CO_2 может образоваться из любого атома углерода исходной кислоты. Какие кинетические эффекты возможны в данном случае?

Г Л А В А V

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Постановка задачи. Радиоактивные вещества, используемые в методе радиоактивных индикаторов, кроме основного радионуклида могут содержать в качестве примеси радиоактивные атомы других элементов, появление которых вызывается следующими причинами: а) протеканием побочных ядерных реакций при получении радионуклида путем облучения мишени; б) протеканием ядерных реакций с участием элементов, содержащихся в виде примеси в облучаемой мишени; в) наличием цепочек радиоактивных превращений, вследствие чего материнский нуклид неизбежно содержит примеси дочерних нуклидов (пары ^{90}Sr — ^{90}Y , ^{95}Zr — ^{95}Nb , ^{140}Ba — ^{140}La и т. д.).

Содержание радиоактивных примесей в радионуклидах, поставляемых нашей промышленностью, в большинстве случаев не превышает 3—5% (приблизительное значение указывается в паспорте ра-

дионуклида). Такие нуклиды можно использовать без дополнительной очистки. Однако следует иметь в виду, что при наличии в радиоактивном веществе примесных радионуклидов с периодом полураспада заметно более высоким, чем период полураспада основного нуклида, доля этих примесей с течением времени будет возрастать. Так, например, при хранении образца ^{32}P ($T_{1/2} = 14,5$ сут) с примесью ^{35}S ($T_{1/2} = 87$ сут) относительное содержание ^{35}S будет увеличиваться; через некоторое время его можно будет рассматривать как образец, содержащий ^{35}S с примесью ^{32}P .

При проведении работы методом радиоактивных индикаторов радионуклид-метку, как правило, добавляют к смеси стабильных изотопов элемента, используемого в опытах. При этом содержание радиоактивных примесей, вводимых вместе с меткой, оказывается на много порядков меньше содержания основного элемента, поэтому присутствие радиоактивных примесей обычно не влияет на изучаемый процесс. Конечно, следует иметь в виду опасность попадания радиоактивных примесей в препараты для измерения радиоактивности. При измерении активности препаратов, содержащих радиоактивные примеси, необходимо использовать спектрометрическую аппаратуру (см. гл. II, § 5), позволяющую исключить возможность регистрации посторонних радионуклидов. Если необходимой аппаратуры нет, то для того чтобы избежать осложнений при регистрации излучения, следует выделить радионуклид-метку в радиохимически чистом состоянии, т. е. провести очистку радионуклида от примесей радиоактивных атомов других элементов. Выделение радионуклида и очистка от примесей часто необходимы и тогда, когда исследователь использует нуклид, полученный облучением приготовленной им мишени. С задачей разделения радионуклидов приходится сталкиваться при проведении работ, связанных с изучением поведения одновременно двух, трех или большего числа элементов, в некоторых вариантах активационного анализа (см. гл. VI, § 4, 1) и других случаях. Часто операции разделения и очистки сочетают с концентрированием, т. е. получением вещества с удельной или объемной активностью более высокой, чем исходная.

Заметим, что термины «выделение», «разделение» и «концентрирование» отражают различные аспекты одной и той же задачи, для решения которой может быть пригоден любой из рассматриваемых ниже методов.

Для выделения, концентрирования и количественного разделения радионуклидов применяют как обычные физико-химические методы, так и специфические методы, использующие особенности поведения радиоактивных веществ в микроконцентрациях (см. гл. IV). Наибольшее распространение получили методы, основанные на различии в распределении и разделяемых элементов в гетерогенных системах, состоящих из двух фаз. В качестве фаз, составляющих систему, чаще других используют: жидкость — жидкость (экстракционный метод); жидкость — твердое тело (методы соосаждения, адсорбции

и хроматографии); газ — твердое тело, газ — жидкость на носителе (газохроматографические методы) и т. д.

Закономерности распределения веществ между фазами. Пусть исследуемый элемент первоначально находился в фазе 1. При контакте фазы 1 с фазой 2 происходит перераспределение элемента между фазами в соответствии с закономерностями, списываемыми термодинамикой гетерогенных равновесий. В общем случае вещество, содержащее данный элемент, может находиться в каждой фазе в различных химических формах (ионы, комплексы, нейтральные молекулы и др.). При равновесии химические потенциалы μ одной и той же формы, находящейся в разных фазах, должны быть равны

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (5.1)$$

Для каждой формы распределяющегося вещества в разных фазах можно написать:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_{1i}; \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2, \quad (5.2)$$

где μ_1^0 и μ_2^0 — стандартные потенциалы рассматриваемой формы в фазах 1 и 2; R — газовая постоянная; a_1 и a_2 — термодинамические активности этой формы в тех же фазах.

В простейшем случае радиоактивное вещество находится в каждой из фаз в одной и той же форме. Тогда, исходя из (5.1) и (5.2), можно получить следующее выражение, характеризующее распределение вещества между двумя фазами и равное отношению термодинамических активностей распределяющегося вещества в каждой из фаз при равновесии:

$$a_2/a_1 = e^{-\frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{RT}} = K, \quad (5.3)$$

где K — константа равновесия.

На практике вместо константы равновесия K чаще используют коэффициент распределения K_p . Коэффициент распределения равен отношению равновесных концентраций C распределяющегося элемента (или вещества во всех его химических формах) в обеих фазах:

$$K_p = C_2/C_1. \quad (5.4)$$

Количественной характеристикой процесса распределения наряду с коэффициентом распределения K_p может служить фактор извлечения R . Если массы элемента в фазах 1 и 2 обозначить соответственно через m_1 и m_2 , то фактор извлечения R представляет собой отношение массы элемента m_2 , извлекаемого в фазу 2, к общему его содержанию в данной системе $m = m_1 + m_2$:

$$R = m_2/m. \quad (5.5)$$

При расчете R можно исходить не из массы элемента, а из количества молей распределяющегося вещества (во всех химических формах) в разных фазах. R часто выражают в процентах.

Значение R можно вычислить, зная коэффициент распределения K_p , концентрацию вещества в одной из фаз (например, C_1) и массы фаз (или, если речь идет о жидкости или газе, их объемы V_1 и V_2). Так как $m_1 = C_1 V_1$ и $m_2 = C_2 V_2 = K_p C_1 V_2$, то на основании (5.5) имеем

$$R = K_p C_1 V_2 / (C_1 V_1 + K_p C_1 V_2) = K_p V_2 / (K_p V_2 + V_1).$$

Последнее соотношение часто записывают в виде

$$R = \frac{V_2}{(1/K_p) V_1 + V_2}, \quad (5.6)$$

или

$$R = \frac{K_p}{K_p + V_1/V_2}. \quad (5.7)$$

Анализируя выражение (5.7), можно сделать следующие выводы. При постоянных K_p и отношении V_1/V_2 фактор извлечения постоянен и не зависит, в частности, от концентрации распределяющегося вещества. При больших значениях K_p [таких, что вторым слагаемым в знаменателе формулы (5.7) можно пренебречь] R становится близким к 1, т. е. вещество можно практически полностью извлечь за одну операцию распределения. Если же коэффициент распределения невелик, то процесс распределения следует повторять неоднократно — до тех пор, пока вещество не будет извлечено практически полностью. Многократность актов распределения обеспечивается, например, когда фазу с распределяющимся веществом пропускают через неподвижную вторую фазу либо когда обе фазы движутся навстречу друг другу; эти принципы реализуются в хроматографических методах и в противоточной экстракции.

Если в двухфазной системе происходит распределение двух веществ или более, то мерой распределения каждого из них является соответствующее значение K_p , которое в общем случае зависит от концентрации всех веществ, принимающих участие в распределении. Мерой разделения двух веществ может служить *коэффициент разделения* $K_{\text{разд}}$, равный отношению коэффициентов распределения $K_{p(A)}$ и $K_{p(B)}$ веществ А и В:

$$K_{\text{разд}} = K_{p(A)} / K_{p(B)}. \quad (5.8)$$

Носители. При проведении работ методом радиоактивных индикаторов исследователь чаще всего имеет дело с макроколичествами меченого вещества. Однако радиоактивные примеси, как правило, присутствуют в микроколичествах. Поведение радиоактивных веществ, находящихся в ультрамикроразбавлениях, может существенно отличаться от поведения тех же веществ в макроразбавлениях (см. гл. IV). Для отделения радиоактивных примесей в подлежащую очистке смесь добавляют нерадиоактивные или слаборадиоактивные вещества, за которыми выделяемый радионуклид будет следовать в химических превращениях. Такие вещества называют *носителями*. Различают изотопный, изоморфный и инертный носители.

Изотопный носитель — соединение обычно неактивного изотопа или смеси изотопов рассматриваемого элемента (или образованное этим элементом простое вещество); химический состав этого соединения (простого вещества) тождествен химическому составу радиоактивного микрокомпонента. Например, для выделения фосфора ^{32}P , получаемого облучением серосодержащих соединений нейтронами по реакции $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$, в качестве изотопного носителя используют фосфор в форме фосфата.

Изоморфный носитель — соединение элемента-аналога (или образуемое этим элементом простое вещество), которое способно совместно кристаллизоваться с выделяемым соединением, содержащим радионуклид. Например, стронций-89, получаемый в результате деления урана, выделяют, добавив в раствор хлорид бария; при последующем осаждении сульфата бария вместе с ним соосаждается стронций-89. Изоморфные носители применяют, в частности, при выделении радиоактивных элементов, не имеющих стабильных изотопов (например, ^{147}Pm).

Инертный (неспецифический) носитель — нерадиоактивное вещество, состав и свойства которого отличны от состава и свойств выделяемого совместно с ним соединения (простого вещества), содержащего радионуклид. Например, изотопы стронция ^{89}Sr и ^{90}Sr (а также изотопы иттрия и ряда других элементов) соосаждаются с осадком гидроксида железа, который в этом случае выступает в качестве инертного носителя. Чаще всего радионуклид увлекается инертным носителем по механизму вторичной адсорбции.

При выборе носителя следует исходить из конкретной задачи, которая стоит перед исследователем. Применение изотопного носителя обеспечивает полную идентичность его свойств и свойств радиоактивного вещества, но одновременно приводит к разбавлению радиоактивного изотопа стабильным, и в дальнейшем разделить их будет практически невозможно. Введение изоморфного носителя позволяет сначала довольно полно извлечь радионуклид, а затем отделить его от носителя. Так как свойства выделяемого соединения, содержащего радиоактивный индикатор, и изоморфного носителя близки, отделение нуклида от носителя в этом случае довольно сложно. Использование инертного носителя обычно приводит к более низкой степени извлечения, но зато отделить радионуклид от такого носителя сравнительно просто.

Носители часто применяют и для того, чтобы удержать радиоактивные примесные атомы от соосаждения с выделенным радионуклидом (применяемые с этой целью вещества иногда называют антиносителями). Например, чтобы отделить ^{131}I от одновременно образующегося ^{82}Br при облучении урана протонами высокой энергии, в полученный после растворения вещества мишени раствор вносят для удержания в растворе брома бромид и бромат натрия; затем добавляют нитрит натрия, окисляющий только йодид до свободного иода; последний легко отгоняется из раствора, в то время как бром остается.

§ 2. МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИИ

1. Основные определения

Экстракцией называют процесс извлечения одного или нескольких элементов или их соединений из одной жидкой фазы в другую, не смешивающуюся с первой. Одной из фаз в экстракционных системах обычно является вода или водный раствор, который может содержать различные вещества, добавляемые либо для создания определенного рН, либо в качестве комплексообразователей, либо в качестве *высаливателей* [к высаливателям относят вещества, способствующие более полному переходу экстрагируемого элемента (соединения) во вторую фазу]. Второй жидкой фазой в экстракционных системах является органическое соединение, при участии которого осуществляется экстракция; оно называется *экстрагентом*. Различают кислые, основные и нейтральные экстрагенты. Примерами кислых экстрагентов могут служить, в частности, карбоновые и алкилфосфорные кислоты, основных экстрагентов — соли аминов и четвертичного аммониевого основания (ЧАО). К числу нейтральных экстрагентов относятся спирты, кетоны, простые и сложные эфиры, некоторые фосфорорганические соединения [в частности, широко используемый на практике трибутилфосфат ($C_4H_9O)_3PO$].

Многие экстрагенты используют в смеси с так называемыми *разбавителями* — жидкостями, которые экстрагентами в данной системе не являются, но применяются для растворения экстрагента или для уменьшения вязкости и плотности раствора экстрагента. Вязкость и плотность раствора влияют на продолжительность расслаивания фаз после окончания перемешивания и на скорость установления экстракционного равновесия. В качестве разбавителей используют керосин, бензол, толуол, хлороформ, ксилол и другие растворители.

Процесс, обратный экстракции, т. е. перевод вещества, элемента, нуклида из органической фазы в водную, называется *реэкстракцией*. Для более полной очистки выделяемых элементов и нуклидов часто применяют *промывку*, т. е. обработку органической фазы перед реэкстракцией специально подобранным водным раствором, в который переходят все примеси, в то время как очищаемый элемент остается в органической фазе.

Достоинствами экстракционных методов являются: высокая избирательность, достигаемая подбором соответствующих условий разделения; быстрота процесса и простота его осуществления (что особенно важно при использовании экстракции для выделения короткоживущих радионуклидов); универсальность, т. е. возможность применения экстракции для выделения практически любого химического элемента, а также для получения радионуклида как с носителем, так и без него. Экстракционные методы весьма экономичны, так как выделяемое вещество обычно легко извлекается из органической фазы, а экстрагент легко регенерировать. Все эти достоинства обусловили широкое распространение метода экстракции.

2. Виды экстракционных равновесий

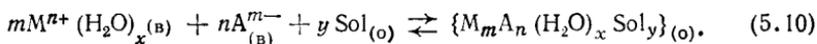
Простейшим примером экстракции является извлечение по механизму *физического распределения*, когда взаимодействие распределяемого соединения (простого вещества) с экстрагентом ограничивается вандерваальсовыми силами. При этом состав экстрагируемого вещества $M_m A_n$ при переходе из водной фазы (в) в органическую (о) не изменяется:



Случаи, когда имеет место физическое распределение, не осложненное другими процессами, немногочисленны. Обычно они характерны для веществ, слабо диссоциирующих в водной фазе. Примером может служить экстракция германия из растворов соляной кислоты или извлечение OsO_4 и RuO_4 из водных растворов хлороформом или четыреххлористым углеродом.

Наиболее распространены экстракционные процессы, в которых происходит химическое взаимодействие распределяющегося вещества с экстрагентом. Характер химического взаимодействия существенно различается для разных систем; он зависит от свойств как экстрагента, так и экстрагируемого вещества.

В ряде случаев экстракция обусловлена тем, что экстрагируемое вещество образует с молекулами экстрагента сольваты, хорошо растворимые в органической фазе и плохо — в водной. В общем случае часть координационных мест в экстрагируемом соединении может остаться занятой молекулами воды. Рассматриваемый механизм экстракции называют *сольватным*; для него может быть написано уравнение:



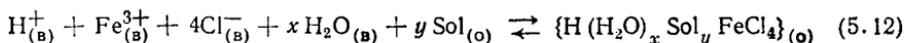
Здесь буквами М и А обозначены соответственно катион и анион экстрагируемого вещества $M_m A_n$; символом Sol — молекула органического экстрагента.

Экстракция по сольватному механизму протекает при использовании нейтральных экстрагентов.

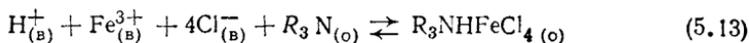
В ряде случаев экстрагируемый продукт не содержит связанной воды. Примером может служить экстракция четырехвалентного церия из азотнокислых растворов трибутилфосфатом (ТБФ):



Некоторые элементы экстрагируются нейтральными экстрагентами из кислых растворов в форме гидрато-сольватов комплексных кислот. Например, трехвалентное железо экстрагируется из солянокислых растворов простыми эфирами в виде комплексной кислоты (*гидратно-сольватный* механизм):



Если для проведения экстракции используют основные (кислые) экстрагенты, то извлекаемое вещество может взаимодействовать с экстрагентом, образуя соли органических оснований и кислот, мало-растворимые в воде, но растворимые в органических растворителях. В качестве примера механизма, реализуемого при *экстракции основным экстрагентом*, приведем экстракцию железа из солянокислого раствора третичным амином:

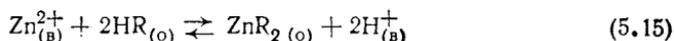


В отличие от экстракции по гидратно-сольватному механизму [уравнение (5.12)] продукт, перешедший в органическую фазу, не содержит молекул воды.

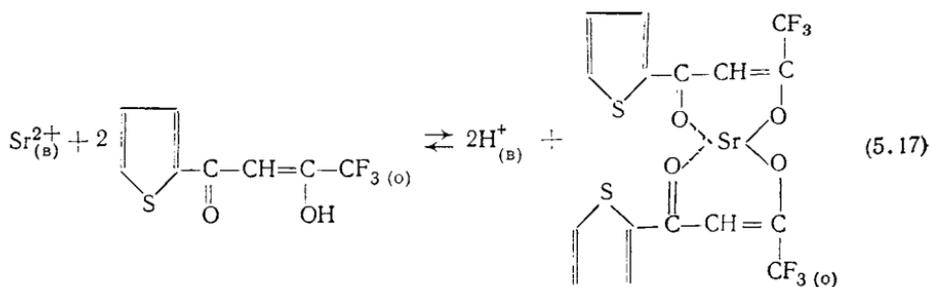
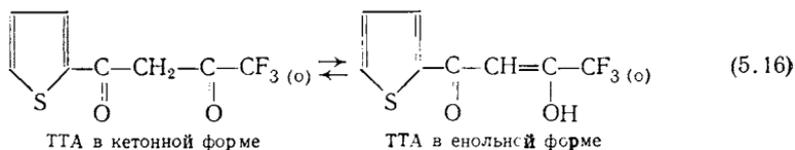
Экстракция анионов четвертичными аммониевыми основаниями протекает по механизму ионного обмена:



Примером реакции, осуществляемой по механизму *экстракции с участием кислого экстрагента*, является извлечение цинка органической кислотой:



Уравнением вида (5.15) описывается также экстракция внутри-комплексных соединений *хелатообразующими экстрагентами* (ацетилацетоном, теноилтрифторацетоном, дитизоном и др.), которые не принадлежат к классу кислот, но проявляют в одной из таутомерных форм кислотные свойства. Экстракция в виде внутрикомплексных соединений широко применяется при разделении радионуклидов. Например, для отделения ^{90}Y от ^{90}Sr применяют теноилтрифторацетон (ТТА). Экстракция стронция описывается следующими уравнениями:



Используя уравнения, описывающие экстракцию (типа приведенных выше), можно найти важную для практических целей зависимость

коэффициента распределения K_p при экстракции от таких факторов, как константа равновесия экстракционного процесса (константа экстракции) K , концентрации извлекаемого элемента в обеих фазах системы, рН водного раствора и т. д. С учетом закона действующих масс (заменяя термодинамические активности произведениями коэффициентов термодинамической активности на концентрации), запишем, например, для равновесий, соответствующих уравнениям (5.11), (5.12) и (5.15), следующие выражения для K :

$$K = \frac{[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{ТБФ})_2]_{(o)} \gamma_{(o)}}{[\text{Ce}^{4+}]_{(B)} [\text{NO}_3^-]_{(B)}^4 \gamma_{\pm(B)}^5 (\text{ТБФ})_{(o)}^2 \gamma_{S(o)}^2}; \quad (5.18)$$

$$K = \frac{[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x \text{Sol}_y \text{FeCl}_4]_{(o)} \gamma_{(o)}}{[\text{H}^+]_{(B)} [\text{Fe}^{3+}]_{(B)} [\text{Cl}^-]_{(B)}^4 \gamma_{\pm(B)}^6 a_{\text{H}_2\text{O}}^x [\text{Sol}]_{(o)}^y \gamma_{S(o)}^y}; \quad (5.19)$$

$$K = \frac{[\text{ZnR}_2]_{(o)} \gamma_{(o)} [\text{H}^+]_{(B)}^2}{[\text{Zn}^{2+}]_{(B)} [\text{HR}]_{(o)}^2 \gamma_{S(o)}^2 \gamma_{\pm(B)}}, \quad (5.20)$$

где в квадратных скобках приведены концентрации соответствующих компонентов; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — термодинамическая активность воды; $\gamma_{(o)}$ — коэффициент термодинамической активности экстрагируемого соединения в органической фазе; $\gamma_{S(o)}$ — коэффициент термодинамической активности экстрагента в органической фазе; $\gamma_{\pm(B)}$ — средний коэффициент термодинамической активности ионов электролита в водном растворе.

Если концентрацию экстрагируемого элемента в органической фазе выразить из уравнения (5.20) через концентрации того же элемента в водной фазе, то, используя уравнение (5.4), можно получить следующее соотношение для K_p при экстракции цинка:

$$K_p(\text{Zn}) = \frac{K [\text{HR}]_{(o)}^2 \gamma_{S(o)}^2 \gamma_{\pm(B)}}{[\text{H}^+]_{(B)}^2 \gamma_{(o)}}. \quad (5.21)$$

Несколько сложнее обстоит дело с выводом соотношения для K_p в случае экстракции железа по механизму, который описывается уравнением (5.12). Трехвалентное железо в водных солянокислых растворах образует ряд комплексных ионов, и суммарная концентрация железа в водной фазе складывается из концентраций отдельных форм Fe^{3+} , FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , FeCl_3 и FeCl_4^- . Для ступенчатых констант образования $K_{\text{обp}}$ каждого комплекса можно записать следующие соотношения:

$$K_{\text{обp}(1)} = \frac{[\text{FeCl}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]}; \quad K_{\text{обp}(2)} = \frac{[\text{FeCl}_2^+]}{[\text{FeCl}^{2+}][\text{Cl}^-]};$$

$$K_{\text{обp}(3)} = \frac{[\text{FeCl}_3]}{[\text{FeCl}_2^+][\text{Cl}^-]}; \quad K_{\text{обp}(4)} = \frac{[\text{FeCl}_4^-]}{[\text{FeCl}_3][\text{Cl}^-]}.$$

Выражая концентрацию каждой комплексной формы железа, присутствующей в растворе, через концентрацию Fe^{3+} и величины $K_{\text{обp}(i)}$, можно найти общую концентрацию железа в водной фазе $C_{\text{Fe}(o)}$:

$$\begin{aligned} C_{\text{Fe}(в)} &= [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeCl}_2^{2+}] + [\text{FeCl}_2^+] + [\text{FeCl}_3] + [\text{FeCl}_4^-] = \\ &= [\text{Fe}^{3+}] (1 + K_{\text{обp}(1)} [\text{Cl}^-] + K_{\text{обp}(1)} K_{\text{обp}(2)} [\text{Cl}^-]^2 + \\ &+ K_{\text{обp}(1)} K_{\text{обp}(2)} K_{\text{обp}(3)} [\text{Cl}^-]^3 + K_{\text{обp}(1)} K_{\text{обp}(2)} K_{\text{обp}(3)} K_{\text{обp}(4)} [\text{Cl}^-]^4), \end{aligned}$$

или, если выражение в круглых скобках для краткости обозначить через Φ :

$$C_{\text{Fe}(в)} = [\text{Fe}^{3+}] \Phi. \quad (5.22)$$

Из (5.19), учитывая (5.22), получаем выражение для коэффициента распределения железа:

$$K_p(\text{Fe}) = \frac{C_{\text{Fe}(o)}}{C_{\text{Fe}(в)}} = \frac{K [\text{H}^+]_{(в)} [\text{Cl}^-]_{(в)}^6 \gamma_{\pm(в)}^6 a_{\text{H}_2\text{O}}^x [\text{Sol}]_{(o)}^y \gamma_{\text{S}(o)}^y}{\gamma_{(o)} \Phi}. \quad (5.23)$$

Учитывая аналогичным образом комплексообразование Ce^{4+} в водном растворе, можно получить, используя уравнение (5.18), следующее выражение для K_p церия, экстрагируемого ТБФ:

$$K_p(\text{Ce}) = \frac{K [\text{NO}_3^-]_{(в)}^4 \gamma_{\pm(в)}^5 [\text{ТБФ}]_{(o)}^2 \gamma_{\text{S}(o)}^2}{\gamma_{(o)} \Phi'}, \quad (5.24)$$

где $\Phi' = 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{NO}_3^-]^i$; β_i — полные константы образования соответствующих нитратных комплексов четырехвалентного церия, например:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ce}(\text{NO}_3)^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}] [\text{NO}_3^-]}; \quad \beta_2 = \frac{[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}] [\text{NO}_3^-]^2}$$

и т. д.

Анализируя уравнения (5.21), (5.23) и (5.24), можно выяснить, как влияют различные факторы на значения K_p указанных элементов. Прежде всего, K_p зависит от константы экстракции K . На значения K_p влияют также концентрации экстрагента и всех веществ, участвующих в образовании экстрагируемого соединения. При экстракции кислотами и хелатообразующими экстрагентами K_p сильно зависит от pH водной фазы [см. формулу (5.21)]. Комплексообразование в водном растворе чаще всего понижает K_p . Рост концентрации постороннего электролита в водной фазе обычно приводит к увеличению среднего коэффициента термодинамической активности $\gamma_{\pm(в)}$, вследствие чего увеличивается и коэффициент распределения (этим и объясняется эффект высаливания). В качестве высаливателя целесообразно применять электролит, содержащий анион, общий с анионом экстрагируемого соединения, так как при этом K_p катиона увеличивается как

за счет роста $\gamma_{\pm(B)}$ так и вследствие повышения эффективной концентрации этого аниона.

В рассмотренных примерах коэффициент распределения не зависит от концентрации распределяющегося вещества. Однако известны случаи (например, при полимеризации экстрагируемого продукта в органической фазе), когда такая зависимость имеет место.

Знание механизма экстракционного процесса позволяет предсказать изменение коэффициентов распределения элементов при изменении состава обеих фаз и находить оптимальные условия выделения и разделения элементов.

3. Количественные расчеты при экстракции

Количественные расчеты, связанные с проведением экстракционных разделений, основываются на знании коэффициента распределения K_p . Для экспериментального определения K_p удобно использовать радиоактивные индикаторы.

Пусть, например, в водную фазу объемом $V_{(в)}$ введено радиоактивное вещество с общей активностью $I_{(о)}$. После распределения вещества между водной и органической фазами (объем органической фазы $V_{(о)}$) равновесная общая активность водной фазы стала I . Равновесные концентрации вещества в органической и водной фазах должны быть пропорциональны $(I_{(о)} - I)/V_{(о)}$ и $I/V_{(в)}$, т. е. объемным активностям соответствующих фаз $I_{об,(о)}$, $I_{об,(в)}$. Учитывая сказанное, вместо (5.4) можно написать:

$$K_p = I_{об,(о)} / I_{об,(в)} = [(I_{о} - I) / I] V_{в} / V_{о}. \quad (5.25)$$

Пример 36. Определим 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).

Согласно условиям задачи $V_{в} = 4$ мл, $V_{о} = 2$ мл, а начальная и равновесная активности водной фазы составляют соответственно $I_{о} = 54\,000$ имп/мин

$$I = \frac{960}{0,2} \cdot 4 = 19200 \text{ имп/мин.}$$

Подставляя эти значения в формулу (5.25), находим

$$K_p = \frac{(54\,000 - 19\,200) \cdot 4}{19\,200 \cdot 2} = 3,6.$$

Исследователя часто интересует фактор извлечения вещества R при однократном и многократном проведении экстракции. На основании формулы (5.6) (и учитывая, что $V_2 = V_о$ и $V_1 = V_{в}$) для случая однократной экстракции имеем

$$R = \frac{V_{о}}{\frac{1}{K_p} V_{в} + V_{о}} = \frac{1}{\frac{1}{K_p} \frac{V_{в}}{V_{о}} + 1}. \quad (5.26)$$

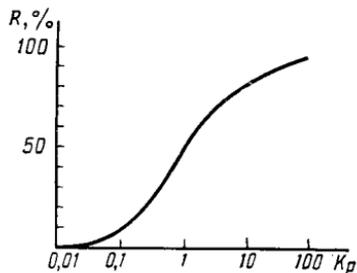


Рис. 57. Зависимость фактора извлечения вещества R от коэффициента распределения K_p

При равных объемах органической и водной фаз ($V_o = V_B$) формула (5.26) упрощается:

$$R = \frac{1}{\frac{1}{K_p} + 1} = \frac{K_p}{1 + K_p}. \quad (5.27)$$

На рис. 57 показана рассчитанная с помощью формулы (5.27) зависимость между K_p и R (R выражено в процентах). Из рисунка видно, что если $V_o = V_B$, то однократная экстракция позволяет достаточно полно извлечь вещество ($R \rightarrow 100\%$) лишь при высоких значениях K_p .

Если коэффициент распределения достаточно велик, то, как можно видеть из формулы (5.26), высоких значений R можно достичь и при $V_B/V_o > 1$, так что экстракцию лучше осуществлять небольшим объемом органической фазы, что позволяет сконцентрировать извлекаемое вещество. Если значение K_p невелико, то в некоторых случаях удастся достичь требуемой степени экстракции, увеличивая объем органической фазы, так как R возрастает с уменьшением отношения V_B/V_o . Однако применение значительных количеств экстрагента, необходимых в таких случаях для полного извлечения вещества в органическую фазу, приводит к разбавлению выделяемого радиоактивного вещества.

С целью уменьшения объема требуемого для экстракции органического растворителя (а следовательно, и для получения более концентрированных растворов извлекаемого вещества) выгоднее проводить не однократную, а многократную последовательную экстракцию, используя малые порции экстрагента. Подтвердим это соответствующими выкладками.

Прежде всего найдем соотношение для определения доли вещества, остающегося в водном растворе (т. е. для отношения содержания вещества m_B в водной фазе общему содержанию вещества m в экстракционной системе). На основании формул (5.5) и (5.26) после однократной экстракции эта доля равна

$$\left(\frac{m_B}{m}\right)_1 = 1 - R = \frac{1}{1 + \frac{V_o}{V_B} K_p}. \quad (5.28)$$

Если из водного раствора, полученного в результате разделения фаз после первой экстракции, провести новую экстракцию тем же объемом свежего экстрагента, то при условии, что величина K_p постоянна, доля вещества, остающегося в водном растворе после проведения двух экстракций, составит

$$\left(\frac{m_B}{m}\right)_2 = \left(\frac{1}{1 + \frac{V_0}{V_B} K_p}\right)^2. \quad (5.29)$$

Доля вещества, оставшегося в водном растворе после проведения n последовательных экстракций, будет равна

$$\left(\frac{m_B}{m}\right)_n = \left(\frac{1}{1 + \frac{V_0}{V_B} K_p}\right)^n. \quad (5.30)$$

Пользуясь соотношениями (5.28) и (5.30), можно сравнить количества распределяющегося вещества, остающиеся в водной фазе после однократной и n -кратной экстракций.

Пример 37. 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. Рассчитаем, какая доля вещества останется в водной фазе в результате однократной и трехкратной экстракции.

При $K_p = 2$ для случая однократной экстракции ($V_B = 10$ мл, $V_0 = 60$ мл) по формуле (5.28) находим

$$\left(\frac{m_B}{m}\right)_1 = \frac{1}{1 + \frac{60}{10} \cdot 2} = \frac{1}{13} = 0,077.$$

Для случая трехкратной экстракции ($V_B = 10$ мл, $V_0 = 20$ мл, $n = 3$) в соответствии с выражением (5.30) имеем

$$\left(\frac{m_B}{m}\right)_3 = \left(\frac{1}{1 + \frac{20}{10} \cdot 2}\right)^3 = \frac{1}{125} = 0,008.$$

Из рассмотренного примера видно, что при одном и том же расходе экстрагента остаточное содержание радиоактивного вещества в водной фазе намного ниже в случае многократной экстракции, чем при однократной, т. е. многократная экстракция дробными порциями экстрагента эффективнее однократной.

Учитывая, что фактор извлечения при многократном осуществлении процесса равен

$$R_n = 1 - \left(\frac{m_B}{m}\right)_n = 1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{V_0}{V_B} K_p}\right)^n, \quad (5.31)$$

можно рассчитать число последовательных экстракций n , необходимых для достижения заданного R_n :

$$n = - \frac{\lg(1 - R_n)}{\lg\left(1 + \frac{V_0}{V_B} K_p\right)}. \quad (5.32)$$

Пример 38. Рассчитаем, сколько нужно провести последовательных экстракций ^{59}Co раствором трибутилфосфата в керосине, если коэффициент распределения кобальта между водной и органической фазами равен 1,3, а фактор извлечения ^{59}Co в экстракт должен составить не менее 95%. Объемы водной и органической фаз равны, соответственно, 15 и 10 мл.

Согласно условиям задачи $R_n = 0,95$; $V_o = 10$ мл, $V_B = 15$ мл, $K_P = 1,3$. Подставляя эти значения в (5.32), находим

$$n = - \frac{\lg(1 - 0,95)}{\lg\left(1 + \frac{10 \cdot 1,3}{15}\right)} = - \frac{\lg 0,05}{\lg 1,867} = - \frac{-1,301}{0,271} = 4,8,$$

т. е. следует провести 5 экстракций.

Если проводят совместную экстракцию двух веществ с коэффициентами распределения $K_{P(1)}$ и $K_{P(2)}$, то для характеристики степени их разделения в органической фазе используют *фактор обогащения* S_α , равный отношению факторов извлечения R первого и второго вещества. Принимая во внимание (5.26) и обозначая вещества индексами 1 и 2, для однократной экстракции имеем:

$$S_\alpha^2 = \frac{R_1}{R_2} = \left(\frac{1}{K_{P(2)}} \frac{V_B}{V_o} + 1 \right) / \left(\frac{1}{K_{P(1)}} \frac{V_B}{V_o} + 1 \right). \quad (5.33)$$

Выражение для фактора обогащения $S_{\alpha,n}$ в органической фазе при проведении n последовательных экстракций можно получить, используя формулу (5.31):

$$S_{\alpha,n} = \frac{R_{n(1)}}{R_{n(2)}} = \left[1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{V_o}{V_B} K_{P(1)}} \right)^n \right] / \left[1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{V_o}{V_B} K_{P(2)}} \right)^n \right]. \quad (5.34)$$

Соотношения (5.33) и (5.34) характеризуют степень очистки вещества 1 от вещества 2 в экстракте. Таким же образом можно вывести выражения, характеризующие фактор обогащения S_β вещества 2 по отношению к веществу 1 в водном растворе после экстрагирования (в «рафинате»):

$$S_\beta = \frac{1 - R_2}{1 - R_1} = \frac{m_{B(2)}/m_2}{m_{B(1)}/m_1}. \quad (5.35)$$

Подставляя (5.28) в (5.35), получаем для случая однократной экстракции

$$S_\beta = \frac{1 - R_2}{1 - R_1} = \left(1 + \frac{V_o}{V_B} K_{P(1)} \right) / \left(1 + \frac{V_o}{V_B} K_{P(2)} \right). \quad (5.36)$$

Используя формулу (5.30) или (5.31) для случая n последовательных экстракций, имеем

$$S_{\beta,n} = \frac{1 - R_{n(2)}}{1 - R_{n(1)}} = \left[\left(1 + \frac{V_o}{V_B} K_{P(1)} \right)^n \right] / \left[\left(1 + \frac{V_o}{V_B} K_{P(2)} \right)^n \right]. \quad (5.37)$$

Пример 39. Коэффициенты распределения веществ А и В между водной и органической фазами составляют соответственно $K_{p(1)} = 2,5$ и $K_{p(2)} = 0,3$. Рассчитаем факторы обогащения для вещества А по отношению к В в экстракте и вещества В по отношению к А в рафинате при однократной и при трехкратной экстракции, если при проведении каждого акта экстракционного разделения объемы водной и органической фаз одинаковы.

На основании формул (5.33), (5.34), (5.36) и (5.37) при $V_{(в)} = V_{(о)}$ получаем

$$S_{\alpha, 1} = \frac{1}{0,3} + 1 = \frac{4,33}{1,40} = 3,1;$$

$$\frac{1}{2,5} + 1$$

$$S_{\alpha, 3} = \frac{1 - \left(\frac{1}{1 + 2,5}\right)^3}{1 - \left(\frac{1}{1 + 0,3}\right)^3} = \frac{1 - 0,286^3}{1 - 0,773^3} = \frac{0,977}{0,538} = 1,8;$$

$$S_{\beta, 1} = \frac{1 + 2,5}{1 + 0,3} = \frac{3,5}{1,3} = 2,7;$$

$$S_{\beta, 3} = \frac{(1 + 2,5)^3}{(1 + 0,3)^3} = \frac{42,88}{2,20} = 19,5.$$

Из рассмотренного примера видно, что при $K_{p(A)} > K_{p(B)}$ фактор обогащения вещества В по отношению к веществу А в рафинате S_{β} возрастает с ростом числа экстракций, а фактор обогащения вещества А по отношению к веществу В в экстракте S_{α} с увеличением числа экстракций снижается. Таким образом, увеличением числа экстракций невозможно одновременно добиться и возрастания фактора извлечения вещества А и повышения фактора обогащения А в экстракте. Для этого применяют иную процедуру: после одной или нескольких экстракций вещества А проводят промывку органической фазы; при этом вещество В удаляется в водный раствор.

Пользуясь формулой (5.37), получим выражение для расчета числа экстракций n , необходимых для достижения заданной степени чистоты вещества, остающегося в рафинате:

$$n = \left[\lg \frac{1 - R_n(2)}{1 - R_n(1)} \right] \left/ \left[\lg \left(\frac{1 + \frac{V_{(о)}}{V_{(в)}} K_{p(1)}}{1 + \frac{V_{(о)}}{V_{(в)}} K_{p(2)}} \right) \right] \right. \quad (5.38)$$

Пример 40. Для очистки ^{90}Sr от ^{90}Y предполагают провести экстракцию ^{90}Y 8-оксихинолином. Коэффициенты распределения иттрия и стронция между водной и органической фазами равны соответственно 32 и 0,02. Рассчитаем 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 $V_{в} = 60$ мл, а $V_{о} = 20$ мл.

В рассматриваемом случае $K_{p(Y)} = K_{p(1)} = 32$; $K_{p(Sr)} = K_{p(2)} = 0,02$; $1 - R_{n(1)} = 0,01$; $1 - R_{n(2)} = 0,99$. Подставляя эти числа, а также значения $V_{(о)}$ и $V_{(в)}$ в формулу (5.38), находим

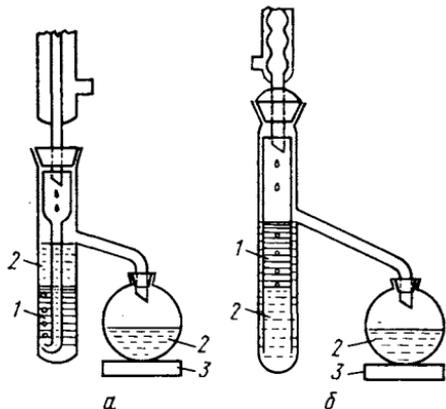


Рис. 58. Экстракторы для извлечения радионуклидов из водного раствора растворителем, более легким (а) и более тяжелым (б), чем вода:

1 — водная фаза; 2 — растворитель; 3 — нагреватель

следняя легко растворяется в органических растворителях. Для достижений равновесия при распределении между двумя жидкими фазами требуется энергичное взбалтывание. При условии хорошего перемешивания фаз равновесие достигается обычно через 5—30 мин.

Заключительными стадиями процесса экстракционного разделения часто являются промывка, позволяющая добиться более полной очистки выделяемого вещества, и реэкстракция. Реэкстракция позволяет одновременно регенерировать экстрагент. Ее обычно проводят водным раствором веществ, образующих с экстрагированным элементом соединения, не переходящие в органическую фазу.

Для повышения эффективности разделения веществ, в особенности близких по свойствам, можно использовать специальные приборы — экстракторы. Два вида экстракторов изображены на рис. 58.

§ 3. МЕТОДЫ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматографией называют разделение смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ сорбционными методами в динамических условиях. Принцип разделения основан на использовании различий в степени взаимодействия разделяемых веществ с сорбентом. В динамических условиях разделение осуществляется в результате многократного чередования элементарных актов сорбции — десорбции по мере прохождения разделяемых веществ через слой сорбента. При этом возможно разделение близких по свойствам веществ или элементов, различия в степени взаимодействия которых с сорбентом крайне малы.

Хроматографические сорбционные методы различаются по агрегатному состоянию системы, в которой проводят разделение, механизму разделения и способу осуществления процесса. На следующей схеме приведена классификация хроматографических способов разделения веществ:

$$n = \frac{\lg \frac{0,99}{0,01}}{\lg \left(1 + \frac{20}{60} \cdot 32 \right)} = \frac{\lg 99}{\lg 11,59} =$$

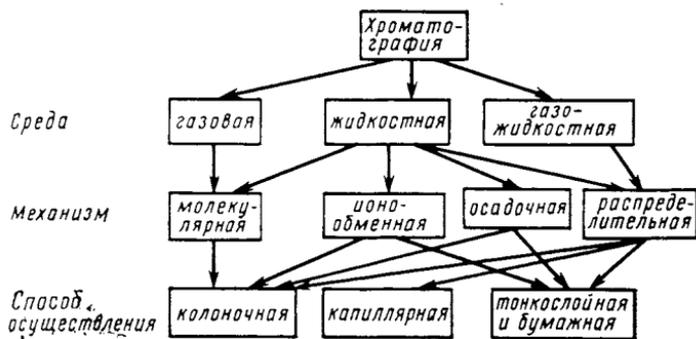
$$\lg \left(1 + \frac{20}{60} \cdot 0,02 \right)$$

$$= \frac{1,996}{1,064} = 1,9,$$

т. е. необходимы две экстракции.

4. Проведение экстракции

Для проведения однократной экстракции или экстракции с ограниченным числом актов распределения можно использовать обычные стеклянные делительные воронки, снабженные хорошо притертыми краном и пробкой, чтобы можно было обойтись без смазки, так как по-



Наибольшее распространение для разделения радиоактивных веществ получил метод ионообменной хроматографии.

1. Ионообменная хроматография

Типы ионитов и их свойства. При ионообменной хроматографии сорбентами служат *ионообменники* (иначе называемые *ионитами*). Иониты — нерастворимые в воде материалы, которые имеют в своем составе подвижные катионы или анионы, способные к обмену с другими катионами или анионами. В качестве ионообменников применяют неорганические вещества: цеолиты (водные алюмосиликаты натрия, кальция, магния и некоторых других элементов), сульфированные угли, фосформолибдаты и цирконаты некоторых тяжелых металлов. Но наибольшее применение нашли полимерные органические ионообменные смолы. Иониты на основе ионообменных смол имеют целый ряд достоинств: они почти нерастворимы в большинстве используемых растворителей, обладают хорошей механической прочностью, стойки к действию кислот и щелочей. По сравнению с другими сорбентами смолы способны поглотить на единицу массы значительно большее количество ионов из раствора (т. е. они обладают большей емкостью).

Основными компонентами ионитов являются пористая *матрица* и электрически заряженные ковалентно связанные с матрицей *функциональные ионогенные группы*. Матрица важнейших ионообменных смол представляет собой продукт сополимеризации стирола с дивинилбензолом (ДВБ). Содержание ДВБ в ионите указывают числом, следующим после наименования марки ионита. Например, катионит КУ-2/8 (КУ-2-8) представляет собой катионообменную смолу с 8% ДВБ. Чем выше содержание ДВБ, осуществляющего поперечную связь полимерных цепочек смолы, тем более «жесткую» структуру имеет продукт полимеризации. В процессе синтеза или после него в сополимер вводят функциональные группы, содержащие ионы, способные к обмену с ионами из раствора. Такие группы также называют *обменными группами*. Если сополимер содержит функциональные группы SO_3H , COOH , OH , то он проявляет свойства катионообменника (*катионита*); наличие групп $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, NH_2CH_3 придает сополимеру свойства анионообменника (*анионита*).

Способность ионита к обмену определяется степенью диссоциации обменных групп, которая зависит как от химической природы групп, так и от свойств раствора. Например, катиониты, содержащие только группы COOH , в кислой среде диссоциируют слабо; они относятся к категории слабокислотных катионитов. Эти катиониты способны к реакциям обмена только в нейтральной или щелочной среде. Напротив, катиониты, содержащие только группы SO_3H , являются сильными кислотами; они способны к обмену в любой среде, что является существенным достоинством катионитов подсобного типа. Аналогично различают слабосильные и сильносильные аниониты. В частности, к категории сильноосильных относятся аниониты, содержащие группы четвертичного аммониевого основания.

Кроме катионитов и анионитов — основных типов ионообменников, применяют также амфотерные иониты, используемые для поглощения как катионов, так и анионов, а также иониты, избирательные по отношению к определенным ионам или группе ионов (*селективные иониты*). Частным случаем селективных ионитов являются хелатные иониты.

При рассмотрении ионообменных равновесий ионы, находящиеся в растворе, подразделяют на катионы и противоионы. Поясним это на примере катионита RSO_3H , который диссоциирует по схеме: $\text{RSO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{RSO}_3^- + \text{H}^+$. *Катионами* называют ионы, имеющие заряд, одноименный с зарядом ионизированной обменной группы ионита (в данном случае группы SO_3^-). Ионы противоположного заряда называют *противоионами*. Говорят, что катионит находится в Н-форме, если он насыщен противоионами водорода, и в форме металла, если он содержит противоионы металла. Аналогично различают аниониты в OH^- и в солевой (Cl^- , SO_4^{2-} и др.) формах.

Важнейшими физико-химическими характеристиками ионообменных смол являются обменная емкость и набухаемость, определяющие соответственно его сорбционные и сольватационные свойства.

Обменная емкость — это мера способности ионита поглощать ионы из раствора. *Полная обменная емкость* ионита (ПОЕ) определяется максимальным количеством вещества эквивалента ионов (ммоль), которые могут быть поглощены 1 г воздушно-сухого ионита в H^+ - (катионит) или Cl^- - (анионит) форме. Так, например, ПОЕ у катионита КУ-2 составляет около 5 ммоль эквивалента ионов на грамм ионита.

Набухаемость характеризует изменение удельного объема ионита при погружении в раствор, а также при изменении состава и концентрации раствора. Выражают набухаемость обычно в процентах или в граммах растворителя на 1 г сухого ионита. Набухание ионита влияет на скорость достижения ионообменного равновесия и на избирательность ионного обмена. Так, слабо набухающий ионит обменивает противоионы чрезвычайно медленно (однако в этом случае достигается более высокая избирательность обмена).

Набухание ионита обусловлено гидратацией его обменных групп; гидратация сопровождается поляризацией и направленной ориентацией молекул растворителя. При этом возникает сильное отталкива-

ние «свободных» одноименно заряженных участков диполей (и молекул растворителя в целом), что приводит к растяжению матрицы ионита. Одновременно из-за наличия поперечных связей в полимерной молекуле смолы возникает сила, стремящаяся вернуть матрицу в первоначальное состояние. Количественной мерой этой силы служит *давление набухания* π . Оно равно разности осмотического давления раствора, находящегося в порах ионита, и давления внешнего раствора. Давление набухания увеличивается с увеличением емкости ионита и степени его поперечной связанности, при замене многозарядных противоионов ионами с меньшим зарядом, при увеличении степени сольватации противоионов и при уменьшении концентрации внешнего раствора.

Для ионитов с данными обменными группами и одинаковой обменной емкостью набухаемость линейно уменьшается с увеличением содержания ДВБ в молекуле ионита.

Равновесие ионного обмена. Рассмотрим систему ионит — раствор, в которой присутствуют противоионы A^{z_A} и B^{z_B} (символами z_A и z_B обозначены их заряды). Отмечая чертой сверху ионы, находящиеся в фазе ионита, напишем уравнение, характеризующее ионообменное равновесие:

$$z_B \bar{A}^{z_A} + z_A B^{z_B} \rightleftharpoons z_A \bar{B}^{z_B} + z_B A^{z_A}. \quad (5.39)$$

Для того чтобы в каждом члене уравнения содержались только индексы, относящиеся к данному иону, разделим левую и правую части уравнения (5.39) на произведение $z_A z_B$:

$$\frac{1}{z_A} \bar{A}^{z_A} + \frac{1}{z_B} B^{z_B} \rightleftharpoons \frac{1}{z_B} \bar{B}^{z_B} + \frac{1}{z_A} A^{z_A}. \quad (5.40)$$

Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{\bar{a}_B^{1/z_B} a_A^{1/z_A}}{\bar{a}_A^{1/z_A} a_B^{1/z_B}}. \quad (5.41)$$

Уравнение (5.45) можно переписать в виде

$$\frac{\bar{a}_B^{1/z_B}}{\bar{a}_A^{1/z_A}} = K \left(\frac{a_B^{1/z_B}}{a_A^{1/z_A}} \right). \quad (5.42)$$

Если термодинамические активности в формуле (5.42) заменить концентрациями, то получим уравнение

$$\frac{\bar{C}_B^{1/z_B}}{\bar{C}_A^{1/z_A}} = K_B^A \frac{C_B^{1/z_B}}{C_A^{1/z_A}}, \quad (5.43)$$

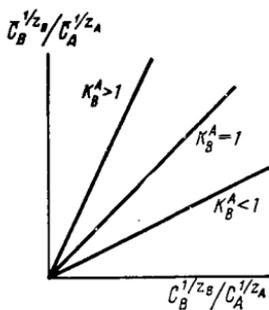


Рис. 59. Зависимости $\frac{\bar{C}_B^{1/z_B}}{\bar{C}_A^{1/z_A}}$ от $\frac{C_B^{1/z_B}}{C_A^{1/z_A}}$ при различных значениях K_B^A

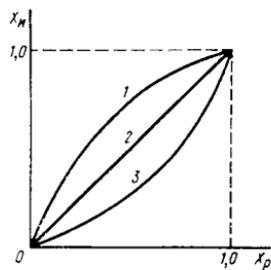


Рис. 60. Изотермы ионного обмена:

1 — выпуклая; 2 — линейная; 3 — вогнутая; X_B и X_A — молярные доли, отнесенные к эквивалентам распределяющегося иона в фазе ионита и в фазе раствора

где K_B^A — так называемая концентрационная константа обмена или коэффициент избирательности. Это уравнение известно как уравнение изотермы ионного обмена Б. П. Никольского.

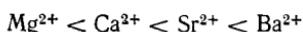
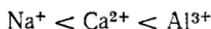
Заметим, что на ионите могут одновременно обмениваться три и большее число ионов. Если при этом «загрузка» ионита мала (т. е. концентрации обменивающихся ионов много меньше полной обменной емкости), то принимают, что обмен любой пары ионов протекает независимо от других ионов и описывается уравнением (5.43). Как следует из уравнения (5.43), зависимость $\frac{\bar{C}_B^{1/z_B}}{\bar{C}_A^{1/z_A}}$ от $\frac{C_B^{1/z_B}}{C_A^{1/z_A}}$ представляет собой прямую (рис. 59), тангенс угла наклона которой равен коэффициенту избирательности K_B^A . Если $K_B^A > 1$, то ионит предпочтительнее поглощает ионы В, если $K_B^A < 1$ — ионы А. Теория ионного обмена показывает, что коэффициент избирательности пропорционален давлению набухания п.

Изотермы ионного обмена можно представить графически, отложив по осям координат молярные доли, отнесенные к эквиваленту обменивающегося иона В в фазе ионита и в фазе раствора. Тогда случаи обмена можно свести к изотермам трех типов (рис. 60): выпуклой (соответствующей предпочтительной сорбции иона В), вогнутой (соответствующей предпочтительной сорбции иона А) и линейной (соответствующей отсутствию избирательности обмена).

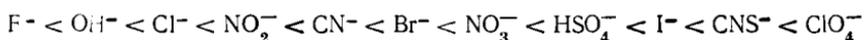
В отсутствие комплексобразования различные факторы влияют на избирательность ионита по отношению к тому или иному иону следующим образом: а) ионит, находящийся в равновесии с раствором, предпочтительнее поглощает ионы с большим зарядом; б) при равных зарядах ионит предпочтительнее поглощает противоионы с меньшим эффективным радиусом в сольватированном состоянии; в) избирательность поглощения увеличивается с увели-

чением емкости и количества поперечных связей в ионите и с уменьшением концентрации раствора; г) возрастанию избирательности способствует увеличение разности эффективных радиусов обмениваемых ионов в сольватированном состоянии; д) избирательность обмена увеличивается с понижением температуры.

С учетом отмеченных закономерностей ионы можно расположить в так называемые *ряды родства* — в порядке возрастания их относительной сорбируемости на ионитах. Так, для некоторых катионов (обмен на катионитах) имеем следующие ряды:



а для однозарядных анионов (обмен на анионитах):



Для характеристики избирательности ионного обмена наряду с коэффициентом избирательности используют также *коэффициент распределения* K_p , равный отношению равновесных концентраций обмениваемого иона в ионите и растворе. Связь K_p и K_B^A может быть получена из уравнения (5.43). Например, для иона В имеем

$$K_p = \bar{c}_B / c_B = (K_B^A)^{z_B} \left(\bar{c}_A^{z_B/z_A} / c_A^{z_B/z_A} \right). \quad (5.44)$$

Значения K_p используются для выбора оптимальных условий разделения ионов. В общем случае справедливо положение, что чем больше отношение коэффициентов распределения двух элементов (т. е. чем выше коэффициент разделения), тем полнее разделение.

Для определения коэффициентов распределения широко используют радиоактивные индикаторы. При расчете значений K_p в ионообменной хроматографии содержание распределяющегося вещества в твердой фазе относят обычно к единице массы твердой фазы, а его содержание в растворе — к единице объема раствора:

$$K_p = \frac{I_0 - I}{I} \frac{V}{m}, \quad (5.45)$$

где I_0 и I — начальная и равновесная активности раствора; V — общий объем раствора, мл; m — масса сухого ионита, г. Значения I_0 и I выражают либо общие активности раствора, либо, если для приготовления препаратов используются одинаковые объемы раствора, активности измеряемых препаратов. Рассчитанные по формуле (5.45) значения K_p имеют размерность мл/г (указание размерности при K_p обычно опускают).

Пример 41. Рассчитаем коэффициент распределения ^{86}Rb между катионитом и раствором азотной кислоты по следующим данным: скорость счета (за вычетом фона) 0,5 мл исходного раствора равна 2000 имп/мин; скорость счета

0,5 мл равновесного раствора 1020 имп/мин; объем раствора 20 мл; масса катионита 0,01 г. Подставляя исходные данные в формулу (5.45), имеем:

$$K_p = \frac{2000 - 1020}{1020} \frac{20}{0,1} = 192.$$

Изменить состояние ионообменного равновесия можно введением в раствор комплексообразующих агентов. Тогда часть ионов изучаемого элемента переходит в форму, не поглощаемую ионитом, или, наоборот, превращается в форму, сорбируемую смолой. Введение таких агентов особенно эффективно при ионообменном разделении смесей близких по свойствам ионов. В присутствии указанных агентов коэффициент разделения $K_{\text{разд}}$ зависит от констант образования комплексных форм обменивающихся ионов, причем в зависимости от того, какие комплексные формы принимают участие в обмене, $K_{\text{разд}}$ с ростом концентрации комплексообразователя может увеличиваться, уменьшаться или проходить через экстремум.

Другим эффективным способом повышения избирательности сорбции отдельных элементов является замена всей или части воды в растворе смешивающихся с ней органическим растворителем. Введение органического растворителя оказывает влияние практически на все факторы, обуславливающие состояние ионообменного равновесия; изменяются набухаемость ионита, степень сольватации и электростатическое взаимодействие ионов, а следовательно, и степень диссоциации и ассоциации соединений, в том числе комплексных. Ионный обмен в смешанных и неводных растворителях ныне успешно используется как один из эффективных методов разделения и концентрирования радионуклидов.

Кинетика ионного обмена. Кинетические факторы оказывают определяющее влияние на ширину зон ионов, вымываемых из колонки с ионитом. В большинстве случаев стадия самого обмена ионов на ионитах протекает очень быстро. Поэтому суммарная скорость процесса ионного обмена определяется одной из двух предшествующих стадий: либо диффузией обменивающихся ионов через слой раствора, прилегающий к зерну ионита (через гипотетическую пленку, которая не разрушается при перемешивании или протекании раствора — так называемая «пленочная» или внешнедиффузионная кинетика), либо диффузией внутри зерна ионита (так называемая «гелевая» или внутридиффузионная кинетика). Выгоднее вести процесс так, чтобы скорость установления равновесия определялась более быстрой пленочной кинетикой. Преобладанию внешнедиффузионной кинетики способствуют следующие условия: высокая емкость ионита, малые размеры зерен, низкая концентрация раствора и малая скорость протекания его через слой ионита. Отметим, что скорость обмена на обеих стадиях возрастает также с температурой и уменьшением степени поперечной связанности ионита.

Ионный обмен в колонках. Рассмотрим простейший случай — обмен двух ионов А и В (рис. 61). Пусть через ионит в форме RA пропускается с определенной скоростью раствор с постоянной концентрацией иона В. Когда первая порция раствора приходит в соприкоснове-

ние с верхним слоем ионита, начинается обмен ионов, при котором некоторое количество ионов В поглощается этим слоем ионита, а эквивалентное количество ионов А переходит из ионита в раствор. В идеальном случае обмен в этом слое ионита идет до установления равновесия. По мере дальнейшего продвижения раствора по колонке первая порция раствора приходит в соприкосновение с новыми порциями ионита, и обмен продолжается, причем равновесная концентрация иона В в растворе с каждым новым слоем ионита становится меньше. В то же время верхние слои ионита приходят в соприкосновение со свежими порциями раствора, и равновесие на этом участке колонки вновь сдвигается в сторону дополнительного поглощения ионов В. В конце концов в какой-то момент времени (если колонка имеет достаточную длину) верхние слои ионита окажутся практически целиком в форме RB, в то время как нижние остаются еще в форме RA.

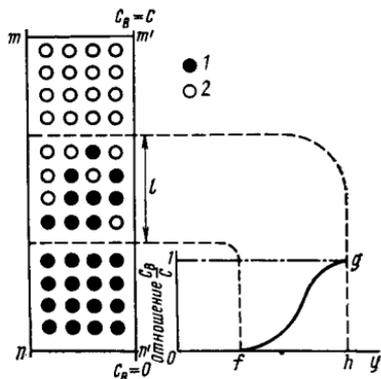


Рис. 61. Схема процесса разделения ионов А и В в колонке с ионитом:

1 — зерно ионита в форме RA; 2 — зерно ионита в форме RB; mm' — верхняя граница слоя ионита; nn' — нижняя граница слоя ионита; l — ширина зоны обмена; кривая fg характеризует фронт движения иона В; h — точка, отвечающая достижению максимальной концентрации иона В в растворе

Концентрация иона В (C_B) в растворе в верхней части колонки, где обмен уже завершен, равна концентрации исходного раствора C ; в нижней части колонки $C_B = 0$. В средней части колонки и ионит, и раствор содержат одновременно как ионы А, так и ионы В — это и есть зона обмена. Состав раствора в зоне обмена зависит от расстояния, пройденного раствором в слое ионита. Отношение C_B / C как функция расстояния y вдоль оси колонки от нижней границы слоя ионита представлено в правой части рис. 61. Кривая fg характеризует фронт движения обмениваемого иона по колонке. Чем уже зона обмена, тем круче фронт перемещения соответствующего иона, тем меньше времени от появления иона В в достаточно малом объеме колонки, расположенном ниже зоны обмена, до достижения максимальной концентрации иона В в этом объеме. В свою очередь положение и ширина l зоны обмена зависят от коэффициента избирательности (или коэффициента распределения K_D), кинетических факторов и способа проведения хроматографического процесса. Чем больше коэффициент распределения иона, тем медленнее фронт этого иона движется по колонке — эта закономерность лежит в основе ионообменной хроматографии.

Рассмотренный случай обмена двух ионов, осуществляемый посредством пропускания исходного раствора, содержащего обмениваемый ион, через колонку с ионитом является простейшим примером проведения процесса способом фронтальной хроматографии. Фронтальная хроматография не позволяет количественно разделить смесь ионов (можно выделить в чистом виде лишь часть одного, наименее сорбируемого компонента). Этот способ применяют для решения ряда

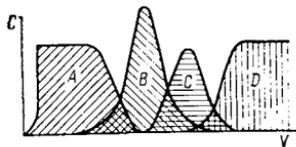


Рис. 62. Выходные кривые при разделении ионов А, В, С, D методом вытеснительной хроматографии:

С — концентрация иона в элюате; V — объем элюата

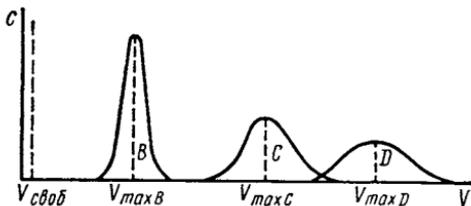


Рис. 63. Кривые элюирования при элюентной хроматографии смеси ионов В, С и D:

С — концентрация иона в элюате; V — объем элюата; $V_{своб}$ — свободный объем колонки; V_{max} — объем, соответствующий максимальной концентрации иона

технически важных задач: при ионообменной очистке вод, для извлечения микрокомпонентов из растворов сложного состава, например из природных или сточных вод, и т. п.

Количественное ионообменно-хроматографическое разделение смеси ионов в колонке чаще всего осуществляют или *вытеснительной*, или *элюентной хроматографией*. В обоих случаях на первой стадии процесса осуществляют поглощение ионов в узком верхнем слое ионита.

Пусть ионит по-прежнему находится в форме RA, а разделяемая смесь включает ионы А, В, С, D, ..., причем в порядке возрастания коэффициента избирательности эти ионы располагаются в ряд: $A < B < C < D$. При вытеснительной хроматографии промывной раствор (элюент) содержит ион D, обладающий н а и б о л ь ш и м с р о д с т в о м к иониту. Этот случай соответствует выпуклой изотерме обмена для иона D. При пропускании элюирующего раствора через колонку ион D вытесняет все другие ионы смеси, которые образуют зоны обмена А—В, В—С, С—D, следующие непосредственно друг за другом. Выходная кривая (хроматограмма), характеризующая зависимость концентрации иона на выходе из колонки от объема пропущенного через колонку раствора (элюата) при вытеснительной хроматографии, показана на рис. 62. Как видно из рисунка, для вытеснительной хроматографии характерно перекрытие кривых вымывания соседних по коэффициентам избирательности ионов, вследствие чего невозможно их количественное разделение.

По-иному идут процессы обмена при элюентной хроматографии. В этом случае элюент содержит ион А, имеющий н а и м е н ь ш е с р о д с т в о к иониту (изотерма обмена для иона А вогнутая). По мере продвижения по колонке раствора ионы А опережают другие ионы разделяемой смеси. Однако за счет непрерывного поступления в колонку новых порций элюирующего раствора, содержащего ион А, равновесие обмена непрерывно сдвигается и ион А в конце концов все же замещает в верхних частях колонки другие ионы. Ион В при этом вытесняется быстрее, чем С, а ион С быстрее, чем D. В отличие от вытеснительной хроматографии зоны обмена при элюентном методе про-

двигаются по колонке с различными скоростями, и расстояние между соседними зонами по мере движения их по колонке увеличивается (при этом, однако, одновременно увеличивается ширина зон). При элюентной хроматографии оказывается возможным, увеличивая длину колонки или уменьшая скорость пропускания раствора, достичь более полного разделения отдельных ионов. Выходные кривые при элюентной хроматографии имеют вид, изображенный на рис. 63. Из рисунка видно, что кривые вымывания каждого последующего иона все более размываются, а концентрация в точке, отвечающей максимальной концентрации (пик кривой вымывания), уменьшается. Этот недостаток элюентного метода можно устранить, если изменить (после полного вымывания предшествующего иона) либо концентрацию, либо состав элюирующего раствора. При разделении близких по свойствам элементов наиболее эффективно использование в качестве элюентов растворов, содержащих комплексобразующие вещества. Одним из вариантов элюентной хроматографии является селективное элюирование, при котором для каждого из разделяемых ионов (или для каждой группы ионов) подбирают избирательные элюенты.

Для нахождения условий разделения ионов в данной системе (включая растворитель, комплексобразующий агент, фоновый электролит и т. п.) вначале обычно изучают зависимость коэффициентов распределения обоих ионов от концентрации различных компонентов системы и находят условия, при которых коэффициенты разделения $K_{p \text{ разд}}$ имеют наибольшие значения. При этом, однако, следует помнить, что значения K_p ионов в выбранных условиях разделения не должны быть слишком велики. Действительно, с ростом K_p все более размытыми становятся соответствующие кривые и, следовательно, усиливается перекрытие зон близких по избирательности ионов, а процесс хроматографического разделения неоправданно удлиняется. Практические рекомендации по окончательному выбору условий разделения зависят от особенностей конкретной задачи (природа разделяемых ионов, требуемая чистота разделения и т. п.).

Заметим, что объем элюата, отвечающий максимуму на кривой элюирования какого-либо иона V_{max} , в ряде случаев можно предсказать теоретически. Так, при линейной изотерме обмена значение V_{max} связано с K_p соотношением

$$V_{\text{max}} = K_p m + V_{\text{своб}}, \quad (5.46)$$

где m — масса ионита в колонке; $V_{\text{своб}}$ — свободный объем колонки (объем раствора между зернами ионита в колонке*).

2. Практические вопросы ионообменных разделений

Выбор ионита. Для осуществления ионообменных разделений чаще всего используют сильнокислотные катиониты и сильноосновные

* Выходные кривые часто строят, выражая объемы, откладываемые по оси абсцисс, через число свободных объемов колонки; в этих координатах положение максимумов на кривых элюирования не зависит от размеров используемых колонок.

аниониты, обменная емкость которых практически не зависит от рН рабочих растворов.

Если схему разделения смеси элементов можно построить, используя как катионообменный, так и анионообменный метод, часто предпочитают анионный обмен. Анионообменные методы обладают следующими преимуществами (связанными, в частности, с возможностями широкого использования при анионном обмене комплексообразования): а) они более специфичны, так как количество посторонних (примесных) анионов, которые могут быть в растворе, обычно намного меньше, чем возможное число катионов; б) используя анионит, можно вести разделения в сильноокислых растворах (которые получают, например, в тех случаях, когда подлежащие разделению радионуклиды содержатся в рудах или мишенях, плохо растворимых в разбавленных кислотах); в) с помощью анионного обмена можно сконцентрировать определяемый элемент, избирательно переводя его в отрицательно заряженный комплекс с подходящим лигандом и сорбируя затем его на анионите.

На скорость хроматографического процесса большое влияние оказывают размер и форма зерен ионита. С уменьшением размера зерен пики на выходных кривых обостряются и эффективность разделения улучшается. Наиболее предпочтительны зерна правильной формы, особенно сферические, обеспечивающие однородную упаковку слоя ионита и лучшие кинетические условия процесса. Для практических целей удовлетворительные результаты дает использование зерен размером 0,1—0,25 и даже 0,25—0,5 мм; для разделения смесей близких по свойствам ионов (например, редкоземельных элементов) используют иониты с более мелкими частицами. Уменьшение размера зерен имеет тот недостаток, что приводит к резкому увеличению сопротивления потоку жидкости через колонку, поэтому при применении мелкодисперсных ионитов приходится прибегать к принудительному продавливанию раствора через колонку.

Подготовка ионита к работе. Ионит перед употреблением рекомендуется промыть, освободив декантацией от мелких пылевидных частиц, и оставить набухать в крепком растворе электролита (например, в насыщенном растворе NaCl) на 6—8 ч. Набухший ионит просеивают под струей воды через сита соответствующего диаметра. Затем порцию набухшего ионита с требуемым размером зерен обрабатывают несколько раз попеременно щелочью, водой, соляной кислотой и снова водой. Таким способом подготавливают катионит в Н-форме. При подготовке анионита в ОН-форме последовательность обработки иная: соляная кислота — вода — щелочь — вода. Для насыщения ионитов какими-либо другими противоионами их обрабатывают раствором соответствующего электролита. По завершении обработки избыток электролита отмывают водой. Подготовленный к работе ионит загружают в колонку.

Размер колонки. Для проведения большинства разделений длина хроматографической колонки должна по крайней мере в 10—20 раз превышать ее диаметр; обычно используют колонки с внутренним диаметром 6—8 мм и длиной 16—20 см.

Скорость фильтрования. Оптимальной скоростью при работе с колонками указанных размеров и при использовании ионита с размером зерен 0,1—0,25 мм считается скорость фильтрования, равная 0,3—0,5 мл/мин. При разделении ионов близких по свойствам элементов используются колонки, заполненные мелкодисперсными ионитами, и скорость фильтрования раствора через них может быть значительно меньше указанных средних значений.

Температура. Обычно ионный обмен проводят при комнатной температуре. Иногда повышение температуры улучшает разделение, однако из-за низкой термической устойчивости ионитов разделение рекомендуется проводить при температурах не выше 80° С на катионитах и не выше 40° С на анионитах.

Контроль разделения. При проведении хроматографических разделений ионов, содержащих радионуклиды, можно осуществить непрерывную автоматическую регистрацию активности элюата. Для этого рядом с хроматографической колонкой, ниже слоя смолы, устанавливают детектор радиоактивного излучения, и активность элюата по выходе из слоя смолы непрерывно записывают на ленте самописца.

При очистке меченого вещества от радиоактивных загрязнений обычно не возникает задач идентификации радиоактивных веществ, так как из приводимых в литературе методик, как правило, известна по крайней мере последовательность выхода каждого из разделяемых веществ. В тех же случаях, когда идентификация необходима, ее легче всего осуществить, снимая в условиях эксперимента кривые элюирования известных веществ и сравнивая положения пиков с положением пиков на кривой элюирования компонентов анализируемой смеси.

3. Жидкостная распределительная хроматография

В методе распределительной хроматографии используют различия в распределении веществ между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижно закреплена на каком-либо адсорбенте — носителе, а вторая фаза представляет собой подвижный растворитель. Анализируемую смесь вводят в колонку в подвижном растворителе, после чего колонку промывают тем же чистым растворителем. Растворенные вещества, распределяясь между обеими фазами, проходят по колонке, образуя зоны, скорость перемещения которых различна и зависит от значений коэффициентов распределения K_p каждого из компонентов смеси; коэффициенты распределения в этом случае равны отношению концентрации данного компонента в неподвижной фазе к его концентрации в подвижной фазе.

Для характеристики скорости перемещения зон в распределительной хроматографии используют параметр R , который представляет собой отношение смещения зоны данного компонента к смещению единицы объема чистого растворителя. Для разбавленных растворов R не зависит от концентрации веществ в растворе. Чем больше разли-

чие значений R двух веществ в выбранном растворителе, тем выше эффективность разделения этих веществ. Повышению эффективности разделения веществ методом распределительной хроматографии способствует также увеличение длины и площади поперечного сечения применяемой хроматографической колонки, уменьшение объема анализируемого раствора и увеличение объема неподвижного растворителя.

В качестве адсорбентов в методе распределительной хроматографии используют химически инертные вещества, которые прочно удерживают на поверхности неподвижную жидкую фазу и нерастворимы в применяемых подвижных растворителях. Таким требованиям отвечают силикагель, целлюлоза (активированная, например, кипячением с 5%-ным раствором HNO_3), силиконированный силикагель (силикагель, обработанный при повышенной температуре диметилдихлорсиланом), фторопласт-4 (тефлон), кизельгур и др. Силикагель и целлюлозу используют, если удерживаемой (неподвижной) фазой служит вода или — реже — такие полярные жидкости как нитрометан, муравьиная кислота и т. п. Силиконированный силикагель и фторопласт служат носителями неподвижных фаз, состоящих из органических растворителей.

Для проведения распределительной хроматографии выбирают растворитель, для которого коэффициенты распределения (или параметры R) разделяемых веществ различаются наиболее значительно. Кроме того, растворители должны быть инертны по отношению к адсорбенту-носителю, а разделяемые вещества должны растворяться в обоих растворителях, причем растворимость в неподвижном растворителе должна быть значительно больше, чем в подвижном. Если неподвижной фазой служит вода, в качестве подвижных растворителей используют различные спирты, галогензамещенные предельных углеводов, амины, кетоны и другие вещества.

В качестве неподвижной фазы используют также органические растворители: хлороформ, бензол, диэтиловый эфир, трибутилфосфат и др. Способ осуществления распределительной хроматографии, при котором неподвижной фазой является органический растворитель, называют хроматографией с *обращенной фазой*. Этот вид хроматографии получил заметное распространение, так как в нем удачно сочетаются достоинства методов экстракции (высокая избирательность) и хроматографии (многократность актов обмена). Так, разработаны методы разделения редкоземельных элементов (а также ниобия и циркония) с использованием в качестве неподвижной фазы трибутилфосфата (ТБФ), сорбированного на силиконированном силикагеле, а в качестве подвижной фазы — растворов азотной кислоты различной концентрации, насыщенных ТБФ.

В тех случаях, когда необходима идентификация веществ, разделяемых методом распределительной хроматографии, ее можно осуществить, сравнивая значения R для компонентов разделяемой смеси и для стандартных веществ, пропускаемых через колонку в тех же условиях.

4. Бумажная хроматография

Бумажную хроматографию можно рассматривать как частный случай распределительной хроматографии, где в качестве адсорбента-носителя используется специальная фильтровальная бумага, а неподвижной фазой служит вода, сорбированная волокнами целлюлозы.

Разделение веществ методом бумажной хроматографии осуществляют следующим образом. Раствор, содержащий исследуемую смесь радиоактивных веществ, наносят в виде отдельных капель на так называемую «стартовую линию», расположенную недалеко (на расстоянии 3—4 см) от края полосы хроматографической бумаги. После подсушивания этот край погружают в соответствующий растворитель, налитый на дно хроматографической камеры, причем стартовая линия должна быть расположена несколько выше поверхности растворителя (рис. 64). В качестве растворителей обычно используют полярные органические жидкости (алифатические спирты и кетоны с небольшой молекулярной массой, простые эфиры, а также хлороформ, ТБФ и т. д.) или смеси растворителей, насыщенные водой и органической или минеральной кислотой. В плотно закрытой хроматографической камере, атмосфера которой насыщена парами подвижного растворителя, последний под действием капиллярных сил поднимается вверх по листу бумаги. Как только растворитель достигнет стартовой линии, происходит перераспределение компонентов разделяемой смеси между подвижной и неподвижной фазами в соответствии с коэффициентами распределения каждого компонента. В результате смесь подразделяется на отдельные зоны, перемещающиеся с различной скоростью по потоку растворителя. Через определенное время (от 2—3 ч до нескольких суток — в зависимости от скорости перемещения фронта растворителя) бумагу вынимают из камеры и высушивают. Измеряют радиоактивность высушенной бумажной хроматограммы вдоль движения фронта растворителя. Если разделение прошло достаточно полно, радиоактивность концентрируется в отдельных узких зонах.

Для характеристики скорости перемещения вещества по бумажной хроматограмме используют параметр R_f , равный отношению расстояния, пройденного зоной этого вещества, к расстоянию, пройденному фронтом растворителя. Считают, что разделение двух веществ, характеризующихся величинами R_f' и R_f'' , практически осуществимо при условии $R_f' - R_f'' \geq 0,1$.

Если сложная смесь веществ полностью не разделяется в одном растворителе, проводят повторное хроматографирование, используя другой растворитель. Таким путем удается провести одновременное

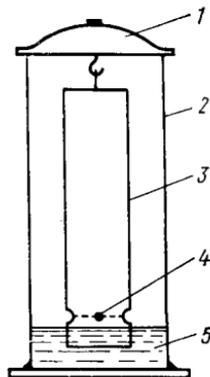


Рис. 64. Камера для бумажной хроматографии:

- 1 — крышка; 2 — стеклянный цилиндр; 3 — бумажная полоска; 4 — место нанесения смеси разделяемых веществ; 5 — растворитель

разделение большого числа веществ. Так, например, используя серию различных растворителей, удалось осуществить хроматографическое разделение следующих радионуклидов: $^{134,137}\text{Cs}$, ^{140}Ba , $^{95,97}\text{Nb}$, ^{181}Ta , $^{95,97}\text{Zr}$, ^{125}Sb , ^{106}Ru , ^{132}Te , ^{99}Mo , ^{99m}Tc , ^{233}Pa , ^{239}Np , ^{239}Pu и ^{241}Am .

Для идентификации веществ, разделяемых методом бумажной хроматографии, одновременно с разделяемой смесью проводят хроматографирование известных веществ и сравнивают либо положение зон (пятен) анализируемых и стандартных веществ, либо соответствующие значения R_f .

5. Тонкослойная хроматография

В настоящее время широкое распространение получил метод хроматографического разделения веществ в тонком слое (0,1—0,5 мм) носителя, нанесенного на стеклянную пластинку. По способу проведения этот метод сходен с хроматографией на бумаге, однако вместо волокон целлюлозы в качестве носителя могут использоваться разнообразные сорбенты: оксид алюминия, активированный уголь, силикагель, ионообменные смолы, неорганические ионообменники и т. п. При разделении веществ в тонком слое в зависимости от поставленной задачи могут быть использованы принципы либо адсорбционной, либо распределительной, либо ионообменной хроматографии. По сравнению с бумажной хроматографией разделение в тонком слое в большинстве случаев проводится значительно быстрее. Например, методом тонкослойной хроматографии на смеси гипса и силикагеля отделение ионов UO_2^{2+} от смеси катионов Fe, Th, Al, Cu и других было осуществлено за 10—15 мин.

6. Осадочная хроматография

В некоторых случаях для разделения радиоактивных веществ используют метод осадочной хроматографии. Метод основан на различии в растворимости труднорастворимых осадков, которые образуются в результате химической реакции между хроматографируемыми ионами и веществом — *осадителем*, находящимся на твердом носителе в колонке. Осадочную хроматограмму получают, пропуская раствор с хроматографируемыми ионами через колонку, содержащую осадитель. В этом случае порядок расположения осадков по длине колонки определяется произведениями растворимости образующихся соединений: чем меньше произведение растворимости, тем выше расположена зона соответствующего соединения в колонке. Для получения более четкого разделения зон колонку после хроматографирования промывают чистым растворителем, избирательно растворяющим отдельные осадки. При использовании радиоактивных веществ осадочную хроматограмму анализируют обычным способом, изучая распределение активности по длине колонки.

Возможности осадочной хроматографии значительно расширяются при применении в качестве сорбентов ионитов. Вот, например, как было проведено разделение радионуклидов ^{137}Cs , ^{45}Ca и ^{91}Y на колонке

с анионитом. Вначале исходный раствор, содержащий смесь меченых хлоридов разделяемых элементов, пропускали через колонку с анионитом в ОН-форме. Образовавшийся труднорастворимый гидроксид иттрия задерживался в колонке, а гидроксиды Cs и Ca вымывались раствором аммиака концентрацией 1 моль/л. У затем вымывали соляной кислотой, а аммиачный раствор, содержащий Cs и Ca, пропускали через вторую колонку с анионитом в $C_2O_4^{2-}$ -форме. В этой колонке задерживался труднорастворимый оксалат кальция, а Cs проходил в фильтрат.

§ 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

1. Электрохимическое (бестоковое) осаждение

Метод заключается в выделении радионуклида из раствора на металлической пластине («электроде»), погруженной в этот раствор. Процесс идет самопроизвольно, если выделяемый элемент более электроположителен, чем металл электрода. Так, например, изотопы меди осаждаются на свинце или цинке в солянокислых растворах.

Термодинамически возможность выделения радионуклидов по механизму бестокового осаждения определяется для каждой конкретной системы разностью потенциалов $\varphi_K - \varphi_A$, где φ_K — потенциал исходной системы: элемент (изотопом которого является выделяемый радионуклид) на данном электроде — раствор; φ_A — потенциал растворения металла электрода в исходном растворе радиоактивного вещества. Процесс электрохимического выделения возможен, если $\varphi_K > \varphi_A$. Значения φ_K и φ_A могут быть в большинстве случаев удовлетворительно рассчитаны по уравнению (4.12).

Электрохимическое бестоковое осаждение используется в отдельных случаях для концентрирования радионуклидов. Например, радиоактивная медь ^{64}Cu , получаемая облучением цинкового порошка нейтронами по реакции $^{64}\text{Zn}(n, p)^{64}\text{Cu}$, сильно разбавлена цинком. В процессе постепенного растворения облученного порошка относительное содержание меди в нем все время возрастает, так как перешедшая в раствор медь немедленно снова выделяется на цинке по механизму электрохимического осаждения.

Метод самопроизвольного электрохимического выделения удобен своей простотой, но недостаточно избирателен, так как на электроде могут удерживаться вследствие адсорбции радионуклиды-примеси.

2. Электролиз

Метод электролиза используется как для разделения смесей радиоактивных элементов, так и для выделения отдельных радионуклидов на металлических поверхностях. С помощью электролиза можно получить осадки, равномерно и очень тонким слоем распределенные по поверхности, поэтому метод широко применяется в радиометрии — для приготовления стандартных препаратов радиоактивных веществ (в частности, препаратов, содержащих радионуклид без носителя).

При электролизе растворов, содержащих смесь ионов радиоактивных веществ, выделение каждого элемента происходит при потенциале электрода, равном критическому потенциалу выделения данного элемента или превышающем его. Таким образом, меняя напряжение на электродах заданным образом, можно последовательно выделять радиоактивные элементы — либо на катоде в виде металлов, либо на аноде в виде оксидов или гидроксидов. Эффективность разделения зависит в первую очередь от соотношения потенциалов выделения разделяемых элементов, а также от плотности тока, температуры, состава электролита и материала электрода. Выбор соответствующих условий позволяет заметно увеличить интервал между потенциалами выделения разделяемых элементов, повысив тем самым чистоту разделения. Потенциал выделения можно также существенно менять, используя способность элементов к избирательному комплексообразованию. Так, радионуклид ^{115}Cd может быть количественно отделен от ^{65}Zn электролизом раствора, содержащего этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТУ) при рН 3,5—4,0. В этом интервале рН Zn образует с ЭДТУ комплекс; выделение цинка на электроде происходит только при значениях рН < 3,0.

При электролизе водных растворов на катоде происходит выделение водорода. Поэтому на катоде можно осаждать только те элементы, критические потенциалы которых менее отрицательны, чем потенциал выделения водорода. Эффективность электролитических методов удастся повысить, используя катод из свинца или ртути — материалов, обладающих высоким перенапряжением водорода. Посредством электролиза с ртутным катодом можно, например, осуществить выделение ^{22}Na из магниевой мишени [^{22}Na получают по реакции $^{24}\text{Mg}(d, \alpha)^{22}\text{Na}$].

3. Электрофорез

Разделение методом электрофореза основано на различии в скоростях передвижения ионов в растворе под действием электрического поля. В большинстве современных способов электрофорез осуществляется в наполнителях, пропитанных растворителем-электролитом. В качестве наполнителей используют фильтровальную бумагу (метод *электрофореза на бумаге*), стеклянное волокно, агар-агар и другие инертные по отношению к электролитам материалы. В зависимости от того, в какой химической форме находится радионуклид в растворе, он будет под действием поля перемещаться с той или иной скоростью к катоду или аноду или останется на месте. Применение комплексообразования позволяет в ряде случаев существенно улучшить разделение, поскольку при этом одновременно изменяются и скорость перемещения ионов, и направление их движения. Например, методом электрофореза на бумаге в растворах ЭДТУ определенной концентрации удается за 45 с разделить смесь радионуклидов ^{144}Ce , ^{144}Pr и ^{152}Eu .

§ 5. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Методы соосаждения. Часто используемым методом выделения радионуклидов из растворов является соосаждение их с труднораство-

римыми осадками. К недостаткам методов осаждения относится их невысокая избирательность: часто с труднорастворимым осадком осаждаются примесные радионуклиды. Для очистки от примесей радионуклида, полученного осаждением, приходится добавлять в раствор носители элементов-примесей и прибегать к переосаждению осадка, часто неоднократному. Примером использования методов осаждения может служить выделение радионуклидов редкоземельных элементов соосаждением с фторидом или оксалатом церия.

На начальных стадиях радиохимического анализа может применяться адсорбционное соосаждение радионуклидов с осадками оксидов, гидроксидов и сульфидов некоторых металлов (марганца, железа, алюминия, тория и др.). Эти вещества характеризуются рыхлой, хорошо развитой поверхностью. Хотя число элементов, соосаждающихся с подобными осадками, велико, в некоторых случаях возможно и избирательное соосаждение. Так, ^{233}Pa , получаемый облучением тория по реакции $^{232}\text{Th}(n, \gamma)^{233}\text{Pa}$, можно почти количественно отделить от продуктов распада тория соосаждением с диоксидом марганца. Изотопы висмута и сурьмы можно отделить от продуктов деления урана соосаждением с сульфидами меди или других металлов.

Методы дистилляции. Некоторые радионуклиды могут быть избирательно выделены из смесей путем перевода их (после добавления соответствующих носителей) в легколетучие соединения и последующей отгонки. Так, ^{106}Ru отделяют от смеси продуктов деления урана отгонкой в виде RuO_4 . Радиоактивные изотопы иода (^{131}I и др.) отделяют от смеси продуктов деления отгонкой в виде I_2 .

Метод выщелачивания. Выщелачиванием называют процесс извлечения радионуклидов из твердых веществ путем сработки этих веществ подходящими растворами. Выщелачивание иногда используется как экспрессный метод при обработке мишеней, содержащих короткоживущие радионуклиды. Если в качестве мишени использовали малорастворимые в воде вещества, выщелачивание проводят водой. Например, ^{24}Na [получаемый по реакции $^{23}\text{Mg}(d, n)^{24}\text{Na}$] можно извлечь водой из облученного дейтронами оксида магния. Вещество мишени при этом не переходит в раствор, поэтому удельная активность растворов, полученных в результате выщелачивания, выше, чем при применении методов выделения, связанных с введением носителей.

Методы, использующие эффект отдачи. Выщелачивание часто применяют при отделении от облученной мишени нуклида, претерпевшего эффект отдачи. Так, при облучении иодистого этила тепловыми нейтронами происходит ядерная реакция $^{127}\text{I}(n, \gamma)^{128}\text{I}$. Образующиеся горячие атомы короткоживущего $^{128}\text{I}(T_{1/2} = 25 \text{ мин})$ покидают исходную молекулу и, взаимодействуя со средой, образуют различные ионные и молекулярные формы. Путем обработки облученной мишени раствором, содержащим какой-либо восстановитель (например, NaHSO_3), полученный ^{128}I выщелачивают в водную фазу в форме иодид-ионов.

Другим примером сочетания методов отдачи и выщелачивания служит выделение радионуклида ^{64}Cu , образующегося по ядерной ре-

акции ^{63}Cu (*d*, *p*) ^{64}Cu . Облучаемую мишень берут в виде комплексного соединения салицилальдегид-*o*-фенилендиамината меди, в котором атомы меди связаны с аддендами ковалентной связью. Возникающие при облучении дейтронами атомы ^{64}Cu вследствие эффекта отдачи окисляются в ионной форме и могут быть просто отделены от мишени выщелачиванием водой, причем таким способом получают раствор, содержащий радионуклид ^{64}Cu практически без носителя.

ВОПРОСЫ

1. В каких случаях необходима очистка поставляемых промышленностью радионуклидов, предназначенных для использования в качестве радиоактивных индикаторов? В каких случаях при проведении эксперимента методом радиоактивных индикаторов возникает задача разделения радионуклидов?

2. Что такое константа распределения вещества между фазами, коэффициент распределения, фактор извлечения, коэффициент разделения?

3. Как связан фактор извлечения с коэффициентом распределения?

4. Какова роль носителей при операциях выделения радионуклидов? Какие типы носителей вам известны? Приведите примеры их использования.

5. Перечислите основные достоинства экстракционных методов выделения и очистки радиоактивных веществ.

6. Приведите примеры экстракционных процессов различных типов. Напишите соответствующие уравнения реакций экстрагирования.

7. На примере конкретного экстракционного процесса укажите, какие факторы и как влияют на коэффициент распределения при экстракции.

8. Как экспериментально определить коэффициент распределения вещества между двумя жидкими фазами, используя радиоактивные индикаторы?

9. Как рассчитать фактор извлечения для случая однократной экстракции? При каких условиях в случае однократной экстракции можно достичь высокой степени извлечения?

10. Выведите формулу для расчета фактора извлечения для случая многократной экстракции.

11. Каким образом можно рассчитать число последовательных экстракций, необходимых для достижения заданного значения фактора извлечения вещества в органическую фазу?

12. Выведите соотношение, позволяющее рассчитать число экстракций, которое необходимо провести для того, чтобы обеспечить заданную степень чистоты вещества в рафинате.

13. Как практически осуществляют экстракционное разделение веществ?

14. На основании каких признаков классифицируют хроматографические процессы? Какие виды хроматографии вам известны?

15. На чем основана ионообменная хроматография? Какие вещества применяют в качестве ионообменников?

16. Что представляют собой синтетические иониты? Чем определяются их ионообменные свойства?

17. В чем преимущества сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов?

18. Что такое обменная емкость и набухаемость ионита? Что характеризует давление набухания?

19. Выведите уравнение изотермы ионного обмена. Какие случаи обмена характеризуют выпуклая, вогнутая и линейная изотермы обмена?

20. Какими способами можно увеличить избирательность ионного обмена?

21. Как экспериментально найти коэффициент распределения вещества между ионитом и раствором, используя радионуклиды?

22. Какими способами можно повысить эффективность ионообменного разделения веществ?

23. Какие процессы определяют скорость установления ионообменного равновесия? Какие условия способствуют более быстрому протеканию обмена?

24. Опишите, как происходит разделение ионов при проведении хроматографического процесса фронтальным, вытеснительным и элюентным методами. Какими способами можно повысить степень разделения ионов в методе элюентной хроматографии?

25. Какими соображениями руководствуются при выборе ионита для проведения ионообменных разделений? Как готовят ионит к работе?

26. Как осуществляют контроль разделения и идентификацию при ионообменном разделении радиоактивных веществ?

27. В чем заключается метод жидкостной распределительной хроматографии?

28. Какой величиной характеризуют скорость перемещения зон (пятен) разделяемых веществ в распределительной (бумажной) хроматографии?

29. Как осуществляется идентификация радиоактивных веществ, разделяемых методом распределительной или бумажной хроматографии?

30. Что представляет собой метод тонкослойной хроматографии, осадочной хроматографии?

31. Назовите основные электрохимические методы, применяемые для разделения радиоактивных веществ. В чем сущность каждого из них?

32. Приведите примеры электрохимического (бестокового) выделения радионуклидов.

33. Какими путями можно повысить эффективность электролитического выделения радионуклидов?

34. Приведите примеры выделения радионуклидов методами осаждения, дистилляции, выщелачивания.

35. Как используют для разделения радионуклидов методы, основанные на эффекте отдачи?

ГЛАВА VI

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Использование радионуклидов в аналитической химии позволило создать принципиально новые методы качественного и количественного анализа, проверить и существенно улучшить многие известные методы, сократить длительность выполнения анализа.

В отличие от методов анализа, основанных на химических свойствах веществ, методы, связанные с применением радионуклидов, базируются на свойствах атомных ядер. Наличие в исследуемом материале какого-либо радиоактивного изотопа во многих случаях позволяет не только установить присутствие соответствующего элемента, но и определить его содержание.

Качественный анализ химических элементов, основанный на свойствах радиоактивных изотопов, осуществляется путем идентификации изотопов по периодам полураспада и (или) характеристикам излучения. Количественный анализ основан на измерении активности изотопов и расчете соответствующего содержания элемента или его соединения.

Различают радиометрические и радиохимические методы анализа. К *радиометрическим* относятся те виды анализа, в которых качественное и количественное определение проводится только на основании измерения радиоактивности без разложения пробы и других химических операций. В *радиохимических методах* анализа проводится раз-

ложение вещества, его концентрирование, выделение, разделение и другие химические операции, сопровождающиеся измерением радиоактивности.

Можно классифицировать методы анализа с использованием радионуклидов по способу введения радионуклида в анализируемую пробу. Соответственно различают четыре группы методов, основанных на том, что радионуклиды:

- 1) присутствуют в исследуемой пробе, являясь естественно-радиоактивными изотопами;
- 2) вводятся в исследуемую пробу на одной из стадий анализа;
- 3) образуются в результате ядерных реакций в исследуемой пробе или в веществе-детекторе, в которое попадают ядерные излучения, прошедшие через исследуемую пробу и частично в ней поглотившиеся;
- 4) отсутствуют в исследуемой пробе. При этом используется взаимодействие излучения радионуклидов с атомами, входящими в состав пробы, т. е. эффекты отражения (рассеяния) излучения радиоактивного источника*.

Напомним, что всякая аналитическая методика характеризуется пределом обнаружения и точностью. *Предел обнаружения* определяется как наименьшее содержание, при котором по данной методике можно достоверно обнаружить присутствие анализируемого компонента. *Точность* аналитического метода отражает близость результатов анализа к истинному значению измеряемой величины. Высокая точность соответствует малым погрешностям всех видов (как систематическим, так и случайным).

Важнейшими преимуществами большинства рассматриваемых методов анализа являются низкие пределы обнаружения и независимость результатов определения от наличия других (нерадиоактивных) веществ. Методы анализа с применением радионуклидов легко осуществляются в автоматическом режиме, что позволяет анализировать большое количество проб с минимальной затратой труда и времени. Универсальность этих методов обусловлена наличием радиоактивных изотопов почти для всех элементов периодической системы.

Подобно тому как это делается для любой аналитической методики, при разработке методов анализа, основанных на использовании радионуклидов, подбирают такие условия, при которых систематические погрешности пренебрежимо малы. В этом случае рассеяние результатов анализа будет определяться только случайными погрешностями. Для того чтобы убедиться, что систематические погрешности отсутствуют, рекомендуется использовать образцовые вещества, которые могут содержать или известное количество радионуклида, или известное количество нерадиоактивных веществ. Состав образцового вещества указывают в паспорте. Сравнивая результаты анализа, проведенного исследуемым методом, с данными по составу образцового вещества, определяют, отягощены ли результаты анализа систематическими погрешностями.

* Строго говоря, эта группа относится не к методу радиоактивных индикаторов, а к методам, основанным на использовании ядерных излучений.

Точность методов анализа, основанных на использовании радионуклидов, примерно такая же, как точность других аппаратурных методов анализа (спектрофотометрия, спектроскопия и др.).

§ 2. АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНОЙ РАДИОАКТИВНОСТИ

Анализ элементов, содержащих естественные радиоактивные изотопы, можно проводить путем измерения радиоактивности природной смеси изотопов. Если в результате радиоактивного распада данный изотоп дает другие радиоактивные продукты, то определить его количество (а следовательно, и массу самого элемента) можно, измеряя активность дочерних радионуклидов.

Благодаря специфичности ядерных свойств радионуклидов, установить химическую природу элемента по результатам радиометрических определений во многих случаях легче, чем при помощи обычных химических методов. В качественном анализе для идентификации нуклидов используют различные физические методы (определяют период полураспада, пробег излучения в веществе, энергию излучения). Часто идентификация радионуклида сочетается с количественными определениями.

Следует различать предел обнаружения радионуклида и предел обнаружения элемента по излучению его радиоактивного изотопа. Для того чтобы получить формулу, позволяющую оценивать предел обнаружения элемента по его природной радиоактивности, рассмотрим сначала, каков предел обнаружения радионуклида по его излучению. Эту величину легко рассчитать, зная минимальное значение регистрируемой активности I_{\min} , которое можно достаточно точно измерить при помощи детектора с коэффициентом регистрации φ . На основании формул (1.33) и (2.1) получаем

$$N_{\min(\text{н})} = I_{\min}/(\varphi\lambda), \quad (6.1)$$

где $N_{\min(\text{н})}$ — минимальное число атомов радионуклида, которое может быть обнаружено; λ — постоянная распада. Если A — молярная масса радионуклида, то минимально определяемая его масса $m_{\min(\text{н})}$ (в г) равна

$$m_{\min(\text{н})} = \frac{I_{\min}}{\varphi\lambda} \frac{A}{6,02 \cdot 10^{23}}. \quad (6.2)$$

Отметим, что формулы (6.1) и (6.2) можно использовать для нахождения пределов обнаружения как естественных, так и искусственных радионуклидов.

Пример 42. Измеряется активность $^{234}\text{Th}(\text{UX}_1)$ на радиометрической установке с коэффициентом регистрации $\varphi = 0,1$. Среднее значение фона составляет 20 имп/мин. Найдем предел обнаружения $^{234}\text{Th}(\text{UX}_1)$, приняв, что можно надежно регистрировать число импульсов над фоном, численно равное фону.

Период полураспада ^{234}Th равен 24,1 сут, а его постоянная распада

$$\lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}} = \frac{0,693}{24,1 \cdot 24 \cdot 60} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}.$$

Подставляя I_{\min} , φ и найденное значение λ в формулу (6.1), имеем

$$N_{\min (н)} = \frac{20}{0,1 \cdot 2,0 \cdot 10^{-5}} = 10^7 \text{ атомов,}$$

что соответствует минимально определяемому количеству

$$m_{\min (н)} = \frac{10^7}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,7 \cdot 10^{-17} \text{ моль}$$

или

$$m_{\min (н)} = 1,7 \cdot 10^{-17} \cdot 234 = 4 \cdot 10^{-15} \text{ г.}$$

В табл. 9 приведены рассчитанные подобным образом (в предположении, что $\varphi = 0,1$, $I = 20$ имп/мин) пределы обнаружения радионуклидов с различными значениями $T_{1/2}$.

Как видно из табл. 9, предел обнаружения радионуклида зависит от его периода полураспада. Кроме того, на него влияют также тип и энергия излучения, так как от этих факторов зависит коэффициент регистрации. Использование специальной аппаратуры (счетчиков для измерения низких активностей, 4л-счетчиков) позволяет несколько понизить предел обнаружения радионуклидов по сравнению со значениями, указанными в табл. 9.

Для оценки предела обнаружения элемента необходимо принять во внимание отношение числа радиоактивных атомов к общему числу атомов исследуемого элемента в системе. Для естественного радиоактивного элемента достаточно знать его массовую долю (в %) в природной смеси изотопов того радиоактивного изотопа, по которому проводится определение. С учетом этого минимально определяемая масса элемента $m_{\min(эл)}$ (в г) будет равна

$$m_{\min(эл)} = \frac{I_{\min}}{\varphi \lambda} \frac{100}{q} \frac{A}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot \quad (6.3)$$

Таблица 9. Пределы обнаружения радионуклидов с различными значениями периода полураспада

Период полураспада	Предел обнаружения		Период полураспада	Предел обнаружения	
	Число атомов	Количество вещества, моль		Число атомов	Количество вещества, моль
1 ч	$1,7 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{-20}$	1 г	$1,5 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{-16}$
1 сут	$4,2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-19}$	10^3 лет	$1,5 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{-13}$
1 мес	$1,2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{-17}$	10^9 лет	$1,5 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{-7}$

Пример 43. Рассчитаем предел обнаружения рубидия по излучению его радиоактивного изотопа ^{87}Rb ($T_{1/2} = 6,15 \cdot 10^{10}$ лет, массовая доля изотопа в природной смеси 27,8%), полагая, что с помощью имеющегося детектора можно надежно измерять скорость счета 10 имп/мин при коэффициенте регистрации $\varphi = 0,2$.

Подставляя постоянную распада ^{87}Rb

$$\lambda = 0,693 / (6,15 \cdot 10^{10} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60) = 2,1 \cdot 10^{-17} \text{ мин}^{-1}$$

и значения других величин в формулу (6.3), находим

$$m_{\min (\text{эл})} = \frac{10}{0,2 \cdot 2,1 \cdot 10^{-17}} \frac{100}{27,8} \frac{87}{6,02 \cdot 10^{23}} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

При количественном анализе элементов, содержащих естественные радиоактивные изотопы, задача часто сводится к измерению абсолютной активности анализируемого вещества. Если регистрируемую активность обозначить через I , то, по аналогии с (6.3), масса m_x (в г) анализируемого элемента в препарате составит

$$m_x = \frac{I}{\varphi \lambda} \frac{100}{q} \frac{A}{6,02 \cdot 10^{23}}, \quad (6.4)$$

где φ — коэффициент регистрации; λ — постоянная распада; q — массовая доля радиоактивного изотопа в природной смеси; A — молярная масса изотопа.

Зная величину m_x и массу препарата, приготовленного из анализируемого вещества, можно найти также массовую долю анализируемого элемента в пробе.

Пример 44. Рассчитаем массу калия в образце, если измеренная активность равна 150 имп/мин (без фона). Массовая доля радиоактивного ^{40}K в природной смеси изотопов составляет 0,012%, период полураспада ^{40}K равен $1,39 \times 10^9$ лет, коэффициент регистрации β -излучения ^{40}K — 0,1.

Постоянная распада λ ^{40}K равна

$$\lambda = \frac{0,693}{1,39 \cdot 10^9 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60} = 9,5 \cdot 10^{-16} \text{ мин}^{-1}.$$

Используя формулу (6.4), находим

$$m_x = \frac{150}{0,1 \cdot 9,5 \cdot 10^{-16}} \frac{100}{0,012} \frac{40}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,87 \text{ г.}$$

При наличии образцового вещества с известным содержанием определяемого элемента его содержание в анализируемой пробе можно найти путем относительных измерений. При этом химический и минералогический состав образцового и анализируемого веществ, а также их физическое состояние (порошок, таблетки и т. д.) должны быть одинаковыми. Процедура анализа отличается в зависимости от типа регистрируемого излучения. Если измерения проводят, регистрируя α - или β -излучение, то сравнивают в одинаковых геометрических условиях активность анализируемой пробы с активностью пробы, приготовленной из образцового вещества, причем толщина препарата должна быть не меньше слоя насыщения для данного излучения.

Допустим, что регистрируемая активность препарата, приготовленного из анализируемой пробы, равна I_x , а приготовленного из образцового вещества $I_{\text{обр}}$. Если массовая доля определяемого элемента в образцовом веществе составляет $\omega_{\text{обр}}$, то массовую долю ω_x в анализируемом веществе можно найти по формуле

$$\omega_x = \omega_{\text{обр}} \frac{I_x}{I_{\text{обр}}}. \quad (6.5)$$

В тех случаях, когда измерения проводят по γ -излучению и поглощением γ -квантов в препарате можно пренебречь, толщина измеряемых препаратов может быть различной. Тогда массовую долю элемента в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$\omega_x = \omega_{\text{обр}} \frac{I_x / p_x}{I_{\text{обр}} / p_{\text{обр}}} = \omega_{\text{обр}} \frac{I_x p_{\text{обр}}}{I_{\text{обр}} p_x}, \quad (6.6)$$

где p_x и $p_{\text{обр}}$ — массы препаратов, приготовленных из анализируемого и образцового вещества, соответственно, а остальные обозначения те же, что и в формуле (6.5).

Пример 45. Для определения содержания урана в руде провели измерение γ -активности препарата массой 2,4 г, приготовленного из этой руды. Значение I_x оказалось равно 1800 имп/мин (без фона). Затем в аналогичных условиях измерили γ -активность образцового препарата, приготовленного из руды такого же типа, но с известным содержанием урана (4,8%). Активность образцового препарата $I_{\text{обр}}$ равна 2600 имп/мин, а его масса 3,9 г. Диаметры обоих препаратов одинаковы. Пренебрегая поглощением γ -излучения в препаратах, рассчитаем содержание урана в исследуемой руде.

Проводя расчет по формуле (6.6), находим

$$\omega_x = 4,8 \frac{1800 \cdot 3,9}{2600 \cdot 2,4} = 5,4 \%$$

При анализе природных объектов, содержащих уран и торий, нашел широкое применение *эманационный метод*. Изотопы урана и тория (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th) дают начало цепочкам последовательных превращений, образующим так называемые *радиоактивные ряды* (они приведены на форзаце книги). В эти ряды входят и изотопы благородного газа радона (^{222}Rn , ^{219}Rn , ^{220}Rn), называемые эманациями. К анализу эманационным методом пригодны образцы минералов и руд, в которых все члены данного радиоактивного ряда находятся в состоянии векового равновесия (см. гл. I, § 3, 6). В этом случае содержание материнского нуклида (а значит, и элемента, к которому относится этот нуклид) может быть определено по любому дочернему продукту, выделенному из анализируемого материала. Наиболее просто из анализируемой пробы можно выделить эманацию — для этого достаточно перевести пробу в раствор и продуть ее воздухом. Определение активности эманации по α -излучению можно осуществить с большой точностью, к тому же предел обнаружения эманации настолько низок, что позволяет определять, например, 10^{-14} г ^{226}Ra или 10^{-8} г урана.

§ 3. АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСКУССТВЕННОЙ РАДИОАКТИВНОСТИ

1. Определение содержания вещества по известной удельной активности

При выполнении обычных химических операций изотопный состав элементов практически не меняется. Поэтому если оказалось, что ак-

тивность (например, регистрируемая активность) образца равна I , то, зная его удельную активность $I_{\text{уд}}$, можно найти массу образца:

$$m_x = I/I_{\text{уд}} \quad (6.7)$$

С помощью формулы (6.7) можно рассчитать предел обнаружения вещества, меченого радиоактивным изотопом, m_{min} . Подставляя в (6.7) значение минимальной регистрируемой активности I_{min} , которую можно надежно измерить, получаем

$$m_{\text{min}} = I_{\text{min}}/I_{\text{уд}} \quad (6.8)$$

Если удельная активность $I_{\text{уд}}$ отнесена к единице массы элемента в образце, то с помощью формулы (6.8) можно найти предел обнаружения элемента. Предел обнаружения элемента можно понизить, используя образцы с более высокой удельной активностью. Заметим, что этого нельзя сделать при анализе с использованием природной радиоактивности, так как в указанном случае удельная активность в расчете на элемент постоянна.

Пример 46. Оценим предел обнаружения радионуклида ^{32}P и предел обнаружения элемента фосфора по заданной удельной активности. Примем, что коэффициент регистрации равен 0,1, а регистрируемая активность, которую можно надежно измерить, равна 20 имп/мин над фоном. Удельная активность вещества (в расчете на элемент) 2 МБк/г.

Период полураспада ^{32}P равен 14,5 сут (см. табл. П.1), а постоянная распада

$$\lambda = \frac{0,693}{14,5 \cdot 24 \cdot 60} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}.$$

На основании (6.2) предел обнаружения ^{32}P составляет

$$m_{\text{min}} (^{32}\text{P}) = \frac{20}{0,1 \cdot 3,3 \cdot 10^{-5}} \frac{32}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3 \cdot 10^{-16} \text{ г} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ мкг}.$$

Удельная активность меченого фосфора в единицах регистрируемой активности равна

$$I_{\text{уд}} = 0,1 \cdot 2 \cdot 10^6 \cdot 60 = 1,2 \cdot 10^7 \text{ имп}/(\text{мин} \cdot \text{г}).$$

В соответствии с формулой (6.8) предел обнаружения фосфора

$$m_{\text{min}} = \frac{20}{1,2 \cdot 10^7} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 1,7 \text{ мкг}.$$

Метод, основанный на знании удельной активности, особенно часто применяют для определения малого содержания вещества. Чем ниже содержание анализируемого вещества в пробе, тем более высокая удельная активность требуется для анализа. Точность определения массы вещества по формуле (6.7) зависит от точности измерения активности препарата I и удельной активности $I_{\text{уд}}$, поэтому обе эти величины следует определять одинаково тщательно. Планируя работу, на одном из этапов которой предполагается установить содержание вещества по формуле (6.7), задаются ориентировочным значением массы m_x , которую предстоит найти, и скорости счета I , которая может быть зарегистрирована с достаточной точностью при помощи имею-

щегося детектора. На основании этих данных из соотношения (6.7) оценивают требуемую удельную активность $I_{уд}$. Затем готовят меченое вещество с заданной удельной активностью, прибавляя к неактивному веществу, содержащему m_0 исследуемого элемента, радиоактивный изотоп без носителя с общей регистрируемой активностью I_0 . Таким образом,

$$I_{уд} = I_0/m_0. \quad (6.9)$$

Если используется изотоп с носителем, причем масса носителя в добавляемом растворе равна m_n , то

$$I_{уд} = I_0/(m_0 + m_n). \quad (6.10)$$

Для того чтобы точнее определить I_0 , рекомендуется проводить одно или несколько последовательных разбавлений исходного радиоактивного раствора, пока регистрируемая активность препаратов, приготовленных из разбавленного раствора, не окажется в удобном для измерения диапазоне. (Подчеркнем, что в дальнейшей работе препараты для измерения активности следует готовить таким же методом, как и при определении удельной активности.)

Пример 47. Для измерения давления пара использовали металлическое серебро, меченное изотопом ^{110}Ag . Навеску 0,1 г меченого серебра растворили в азотной кислоте, довели объем раствора до 50 мл, а затем 1 мл этого раствора разбавили в 100 раз. Скорость счета препарата, который был приготовлен из 0,5 мл полученного таким образом разбавленного раствора, составляла 2400 имп/мин. Рассчитаем массу испарившегося за время опыта серебра, если активность конденсата, собранного в ловушке, оказалась равна 4800 имп/мин.

Найдем сначала удельную активность исходного вещества. С учетом разбавления она равна

$$I_{уд} = \frac{2400 \cdot 100 \cdot 50}{0,5 \cdot 0,1} = 2,4 \cdot 10^8 \text{ имп}/(\text{мин} \cdot \text{г}).$$

С помощью формулы (6.7) получим

$$m_x = \frac{4800}{2,4 \cdot 10^8} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ г}.$$

Метод анализа, основанный на знании удельной активности, широко применяется при изучении и разработке аналитических методик. Его используют для оценки погрешностей, связанных, например, с потерями вещества в процессе анализа. Радиоактивные индикаторы позволяют проследить за ходом анализа на каждой его стадии, установить мешающие определению факторы и оценить правильность анализа.

Пример 48. Для контроля гравиметрического определения иодид-ионов в виде AgI в присутствии хлоридов взят раствор, содержащий NaI и NaCl , меченный изотопом ^{36}Cl с удельной активностью 1266 000 имп/(мин · ммоль). Активность осадка массой 0,2352 г составила 6 870 имп/мин. Определим содержание хлорида, захваченного осадком AgI .

Пересчитаем удельную активность на миллиграмм хлора:

$$I_{уд} = 1\,266\,000/35,46 = 35\,700 \text{ имп}/(\text{мин} \cdot \text{мг})$$

По формуле (6.7) найдем массу хлора в осадке:

$$m_x = 6870/35\ 700 = 0,19 \text{ мг} \approx 0,0002 \text{ г},$$

что составляет

$$\frac{0,0002 \cdot 100}{0,2352} = 0,1 \text{ \%}.$$

На основании полученного результата можно сделать вывод, что в данном случае систематическая погрешность анализа, обусловленная увлечением хлорид-ионов в осадок, лежит в пределах погрешности рассматриваемого метода.

В некоторых случаях влияние различных факторов может взаимно компенсироваться, в результате чего получаются удовлетворительные результаты при соблюдении одних и тех же условий анализа. Например, как показали исследования с использованием радиоактивной серы, при определении сульфатов в виде 4-хлор-4-аминодифенилсульфата стехиометрические соотношения строго не выполняются, но тем не менее содержание сульфата можно рассчитывать по массе осадка. Это оказывается возможным вследствие того, что часть сульфата остается в растворе и теряется при промывании, и эта убыль компенсируется соосаждением реагентов.

2. Метод изотопного разбавления

Изотопное разбавление представляет собой универсальный метод количественного анализа с использованием радиоактивных и стабильных изотопов. Он основан на учете изменения удельной активности исходного радиоактивного вещества при добавлении к нему неизвестного количества нерадиоактивного вещества (содержащего определяемый элемент в той же химической форме, в какой этот элемент присутствует в радиоактивном веществе).

Пусть имеется вещество, содержащее m_0 г элемента, меченого радиоактивным изотопом с активностью I_0 . Удельная активность этого вещества в расчете на элемент равна $I_{уд,0} = I_0/m_0$. Если к нему добавить того же, но нерадиоактивного вещества, содержащего m_x г элемента, то удельная активность уменьшится и станет равной $I_{уд,1} = I_0/(m_0 + m_x)$. Так как I_0 в обоих случаях одно и то же, то можно записать

$$I_0 = I_{уд,0} m_0 = I_{уд,1} (m_0 + m_x),$$

откуда

$$m_x = m_0 \left(\frac{I_{уд,0}}{I_{уд,1}} - 1 \right). \quad (6.11)$$

Определить $I_{уд,1}$ можно, выделив из смеси некоторую порцию вещества, содержащего m_1 г анализируемого элемента и измерив ее активность I_1 . Для выделенной порции отношение I_1/m_1 равно удельной активности $I_{уд,1}$; этой же удельной активностью обладает и все вещество после смешения. Таким образом, получаем

$$I_0/(m_0 + m_x) = I_1/m_1. \quad (6.12)$$

Отсюда можно m_x выразить непосредственно через регистрируемые активности:

$$m_x = m_1 (I_0/I_1) - m_0. \quad (6.13)$$

При использовании радионуклидов без носителя величиной m_0 можно пренебречь, так что

$$m_x = m_1 (I_0/I_1). \quad (6.14)$$

Анализ с помощью изотопного разбавления используют в тех случаях, когда полное разделение химически подобных веществ оказывается затруднительным или невозможным, а выделение в чистом виде некоторой доли анализируемого вещества осуществляется сравнительно просто. Так, при анализе растворов, содержащих Br^- и I^- -ионы, количественное разделение этих ионов связано с большими трудностями, а выделение части иодид-ионов, не содержащих примеси бромид-ионов, можно провести приливанием к аммиачному раствору Br^- - и I^- -ионов количества раствора AgNO_3 , недостаточного для полного осаждения иода. В этих условиях осадок AgI практически не содержит примеси ионов Br^- .

Достоинством метода изотопного разбавления является и то, что при его осуществлении можно пренебречь потерями вещества в ходе анализа за счет неполноты выделения в процессе очистки и т. д. Это особенно важно при анализе биологических объектов, когда нет уверенности, что выделенная фракция достаточно чиста. Показателем степени чистоты фракции обычно служит постоянство удельной активности на последовательных стадиях очистки.

Выделение порции вещества m_1 можно проводить различными методами: возгонкой, осаждением, электролизом, экстрагированием, хроматографически, т. е. любым методом, который позволяет выделить некоторую часть анализируемого вещества в химически чистом состоянии.

Количественное определение выделенной доли может быть выполнено взвешиванием, титрованием, колориметрически и т. д. Если исследуемое вещество (ион) дает малорастворимое соединение стехиометрического состава, то значение m_1 легко рассчитать, зная объем прилитого раствора-осадителя и его титр. На практике, когда нет априорных сведений о содержании анализируемого вещества в пробе, проблема выбора подходящего объема раствора осадителя может быть решена следующим образом. Добавляют к аликвотным порциям исследуемого раствора разные объемы осадителя одной и той же концентрации (например, 2, 5, 7 и 9 мл 0,02 моль/л раствора AgNO_3). В каждом случае выделяют осадки и проводят измерения их активности. По формулам (6.11) или (6.13) рассчитывают общее содержание анализируемого вещества. Совпадение результатов анализа свидетельствует о том, что все выбранные количества осадителя действительно обеспечивают выделение доли анализируемого вещества в чистом виде.

Для повышения точности результата анализа рекомендуется применять при определении I_0 такую же процедуру, какая используется при определении активности выделенной части вещества I_1 . С этой

целью к исходному радиоактивному раствору прибавляют известное количество того же соединения (или иона), которое предполагается определять методом изотопного разбавления. Проводят выделение некоторой части добавленного вещества и, найдя значения I_1 и m_1 , из формулы (6.12) рассчитывают I_0 .

Пример 49. Методом изотопного разбавления определяли содержание в растворе иодида натрия в присутствии бромида. В ходе анализа из колбы, содержащей 100 мл исследуемого раствора, в стаканчики 1 и 2 были отобраны две порции по 10 мл. В стаканчик 3 для определения I_0 внесли 10 мл раствора NaI концентрацией 0,03 моль/л. Затем в каждый стаканчик прилили по 1 мл раствора Na^{131}I , в котором концентрация NaI составляла 5,9 мг/мл.

Для осаждения иодид-ионов в аммиачной среде в стаканчики 2 и 3 внесли по 3 мл раствора AgNO_3 концентрацией 0,03 моль/л, а в стаканчик 1 — 2 мл такого же раствора. Активности осадков (без фона), измеренные в стандартных условиях, оказались равны 2200 имп/мин (стаканчик 1), 3280 имп/мин (2) и 4200 имп/мин (3). Рассчитаем содержание иодид-ионов в исследуемом растворе.

Условимся считать, что m_0 , m_1 и m_x — массы иодид-иона. Соответствующими индексами в скобках будем обозначать номер стаканчика. Можно рассчитать, что

$$m_0 = 5,9 \frac{127}{150} = 5,0 \text{ мг иодид-иона,}$$

а общее содержание иодид-иона в стаканчике 3 равно

$$m_{x(3)} = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 127 = 38,1 \text{ мг.}$$

Массы $m_{1(1)}$, $m_{1(2)}$, $m_{1(3)}$ составляют:

$$m_{1(1)} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 127 = 7,6 \text{ мг;}$$

$$m_{1(2)} = m_{1(3)} = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 127 = 11,4 \text{ мг.}$$

Подставляя значения $m_{x(3)}$, $m_{1(3)}$ и $I_{1(3)}$ в формулу (6.12), находим значение I_0 ,

$$I_0 = (I_{1(3)} / m_{1(3)}) (m_{x(3)} + m_0) = (4200 / 11,4) (38,1 + 5,0) = 15850 \text{ имп/мин.}$$

Далее с помощью формулы (6.13) определяем $m_{x(1)}$ и $m_{x(2)}$:

$$m_{x(1)} = (15850 / 2200) 7,6 - 5,0 = 54,8 - 5,0 = 49,8 \text{ мг;}$$

$$m_{x(2)} = (15850 / 3280) 11,4 - 5,0 = 55,1 - 5,0 = 50,1 \text{ мг.}$$

Удовлетворительное совпадение значений $m_{x(1)}$ и $m_{x(2)}$ свидетельствует об удачном выборе объема осадителя. Среднее содержание иодид-иона в аликвоте составляет 50 мг, а во всей анализируемой пробе — 500 мг.

Если анализируемая смесь состоит из нескольких соединений одного и того же элемента, то определение содержания какого-либо соединения методом изотопного разбавления возможно лишь при отсутствии изотопного обмена меченого элемента между различными соединениями. Так, например, изотопный обмен брома в смеси парабромтолуола и парабромксилола при комнатных температурах полностью отсутствует и возможно раздельное определение каждого компонента с использованием меченных по бромю соединений. Наоборот, быстрый изотопный обмен между KBr и Br_2 делает невозможным количественное определение одной из форм.

Напротив, при определении общего содержания какого-либо элемента в смеси его различных соединений должна быть уверенность в полном изотопном обмене меченого элемента между всеми соединениями. Например, известно, что изотопный обмен бромом между VgO_3^- и Vg^- -ионами протекает очень медленно. Поэтому, если нужно найти концентрацию брома в растворе поваренной соли, содержащем примеси бромат- и бромид-ионов, необходимо предварительно восстановить VgO_3^- -ион до Vg^- -иона.

Следует иметь в виду, что метод изотопного разбавления не снижает предел обнаружения анализируемых веществ. Предел обнаружения при использовании изотопного разбавления зависит от метода, который применялся для выделения части анализируемого вещества. Приведем еще один пример использования метода изотопного разбавления в аналитической практике.

Пример 50. Для определения цинка в присутствии сульфата железа (III) к анализируемой пробе добавлен раствор, содержащий $^{65}\text{ZnCl}_2$ без носителя с активностью 22 100 имп/мин. После полного осаждения гидроксида железа (III), захватившего часть ионов Zn^{2+} , регистрируемая активность раствора стала 4800 имп/мин. Оставшийся в растворе цинк осадил в виде сульфида и после прокаливания осадка получили оксид цинка, содержание цинка в котором равно 0,0254 г, а активность 4800 имп/мин. Рассчитаем массу цинка в анализируемой пробе.

В данном случае часть анализируемого вещества, отделенная в чистом виде, содержится в растворе, оставшемся после осаждения гидроксида железа. По условию задачи $I_0 = 22\ 100$ имп/мин, $I_1 = 4800$ имп/мин и $m_1 = 0,0254$ г. Подставляя эти значения в формулу (6.14), находим

$$m_x = 0,0254 (22\ 100/4800) = 0,117 \text{ г.}$$

В некоторых случаях (особенно при определении малых количеств) целесообразно проводить анализ методом изотопного разбавления таким образом, чтобы можно было избежать измерения массы выделяемого вещества. Для этого проводят два параллельных опыта, добавляя к равным порциям анализируемого вещества различные объемы одного и того же радиоактивного раствора и выделяя строго одинаковые количества исследуемого соединения.

Пусть во взятых для анализа пробах содержится по m_x г вещества, а регистрируемая удельная активность исходного радиоактивного раствора равняется $I_{\text{уд},0}$. Если в радиоактивном растворе, добавленном к первой пробе, содержалось $m_{0,1}$, а в растворе, добавляемом ко второй пробе, — $m_{0,2}$ г носителя, то удельные активности полученных растворов будут равны соответственно

$$I_{\text{уд},1} = I_{\text{уд},0} m_{0,1} / (m_x + m_{0,1}); \quad (6.15)$$

$$I_{\text{уд},2} = I_{\text{уд},0} m_{0,2} / (m_x + m_{0,2}). \quad (6.16)$$

После выделения из растворов порций анализируемого вещества массой m с удельными активностями $I_{\text{уд},1}$ и $I_{\text{уд},2}$ соответствующие скорости счета будут составлять

$$I_1 = I_{\text{уд},1} m = \frac{I_{\text{уд},0} m_{0,1}}{m_x + m_{0,1}} m; \quad (6.17)$$

$$I_2 = I_{\text{уд. 2}} m = \frac{I_{\text{уд. 0}} m_{0, 2}}{m_x + m_{0, 2}} m. \quad (6.18)$$

Разделив (6.17) на (6.18), получим

$$I_1/I_2 = m_{0, 1} (m_x + m_{0, 2}) / [m_{0, 2} (m_x + m_{0, 1})], \quad (6.19)$$

откуда

$$m_x = \frac{m_{0, 2} (I_2 - I_1)}{I_1 (m_{0, 2}/m_{0, 1}) - I_2}. \quad (6.20)$$

Заметим, что при использовании этого варианта метода не нужно знать значения активностей, первоначально добавленных к каждой пробе. Содержание же носителя в добавляемом радиоактивном растворе легко задать заранее, смешивая радиоактивный раствор без носителя и нерадиоактивный раствор с известным содержанием соответствующего соединения. Отбирая определенные объемы приготовленного таким образом раствора, можно точно установить значения $m_{0, 1}$ и $m_{0, 2}$.

Пример 51. Определение малых количеств цезия проводили методом изотопного разбавления. Для приготовления радиоактивного раствора к 100 мл раствора CsCl, содержащего 150 мкг/мл цезия (в расчете на элемент), добавили 0,1 мл радиоактивного раствора $^{137}\text{CsCl}$ без носителя. К двум равным объемам анализируемого раствора прибавили соответственно 1 и 2 мл полученного радиоактивного раствора с известным содержанием носителя. После создания значения pH 12 при помощи буферного раствора уравнили объемы обеих проб и экстрагировали цезий одинаковыми объемами раствора тетрафенилбората натрия в нитробензоле (реагент взят в недостатке). После перемешивания растворов и разделения фаз активность в органической фазе для 1-й и 2-й проб найдена равной соответственно: $I_1 = 2750$ и $I_2 = 3860$ имп/мин.

Рассчитаем массу цезия в анализируемой пробе (комплексное соединение цезия в этих условиях экстрагируется количественно).

Учитывая, что прибавление малого объема радиоактивного раствора без носителя практически не изменило концентрацию носителя, имеем $m_{0, 1} = 150$ мкг и $m_{0, 2} = 300$ мкг цезия.

Пользуясь формулой (6.20), находим

$$m_x = \frac{300 (3860 - 2750)}{2750 (300/150) - 3860} = 203 \text{ мкг Cs.}$$

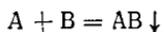
Метод изотопного разбавления можно использовать и для нахождения неизвестной активности одного из компонентов смеси активных продуктов. Это оказывается необходимым, если активность определяемого компонента слишком мала, чтобы измерить ее с достаточной точностью из аликвотной части имеющейся смеси, а выделение этого компонента нельзя провести количественно. В подобных случаях к смеси активных продуктов с неизвестной активностью I_0 прибавляют известное количество носителя. Выделяют некоторую часть чистого компонента m_1 и измеряют активность I_1 выделенной пробы. Если исходной массой радиоактивного вещества m_0 можно пренебречь, то искомую активность I_0 находят по формуле (6.14), где, в силу принятых ранее обозначений, m_x — известная масса добавленного носителя. Такие методы используют, например, для оценки выходов радионуклидов в ядерных реакциях.

3. Методы, основанные на стехиометрических реакциях

Анализ, основанный на использовании избытка осадителя. Допустим, что ионы А и В при взаимодействии образуют стехиометрическое соединение АВ, которое можно изолировать из реакционной смеси каким-либо способом (осаждением, экстракцией, отгонкой, хроматографией и т. п.). В таком случае, используя титрованный раствор, содержащий какой-либо меченый ион (например, В), можно установить содержание определяемого стабильного элемента (ион А). Описываемый ниже вариант анализа используют, когда содержание вещества АВ трудно найти прямыми методами (вещества слишком мало, оно содержит молекулы растворителя, термически нестабильно и т. п.).

Анализ проводят следующим образом. К исследуемой пробе добавляют меченый ион в количестве большем, чем требуется для полного связывания анализируемого иона. Предположим, что образующееся соединение выпадает в осадок. Тогда, отфильтровав осадок, измеряют долю удаленной с ним активности и, зная общую введенную активность, находят количество добавленного иона, вступившего в реакцию. Далее, используя уравнение реакции, рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе.

Пусть, например, осуществляется стехиометрическая реакция типа



Требуется найти содержание иона А в растворе; для анализа используется избыток иона В, меченного радиоактивным изотопом. Массу ионов будем обозначать символом m , молярную массу соответствующих ионов — символами M_A и M_B . Если масса добавленного в раствор иона В равна $m_{B(0)}$ г, а в осадок перешло $m_{B(AB)}$ г этого иона, то в растворе останется $m_{B(p)}$ г; таким образом, уравнение баланса масс имеет вид

$$m_{B(0)} = m_{B(AB)} + m_{B(p)} \quad (6.21)$$

Для баланса активности можно составить аналогичное уравнение

$$I_0 = I_{AB} + I_p, \quad (6.22)$$

где I_0 — общая добавленная активность; I_{AB} — активность осадка; I_p — активность раствора после осаждения.

Для осадка АВ справедливо

$$m_{A(AB)}/M_A = m_{B(AB)}/M_B, \quad (6.23)$$

где $m_{A(AB)}$ — масса иона А в осадке, равная искомой массе m_x иона А в растворе. Из (6.23) следует

$$m_x = m_{A(AB)} = m_{B(AB)} (M_A / M_B). \quad (6.24)$$

Согласно (6.21)

$$m_{B(AB)} = m_{B(0)} - m_{B(p)}. \quad (6.25)$$

Если $I_{уд}$ — удельная активность иона В, то

$$m_{B(p)} = I_p / I_{уд} \quad (6.26)$$

Подставляя (6.25) и (6.26) в (6.24), получаем

$$m_x = \left(m_{B(0)} - \frac{I_p}{I_{уд}} \right) \frac{M_A}{M_B} \quad (6.27)$$

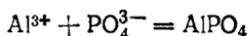
Учитывая, что

$$I_{уд} = I_0 / m_{B(0)} \quad (6.28)$$

Формулу (6.27) можно преобразовать к виду

$$m_x = m_{B(0)} \frac{M_A}{M_B} \left(1 - \frac{I_p}{I_0} \right) \quad (6.29)$$

Пример 52. К раствору с неизвестным содержанием алюминия добавили раствор 0,380 мг фосфат-ионов, меченных изотопом ^{32}P . Общая внесенная в раствор активность составила 11 200 имп/мин. Активность раствора после отделения осадка оказалась равна 4230 имп/мин. Найдём содержание алюминия в анализируемом растворе, учитывая, что между PO_4^{3-} -ионом и ионом Al^{3+} протекает следующая реакция:



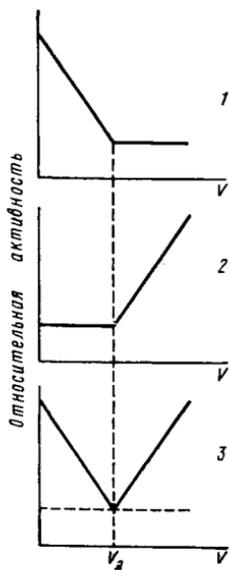
Принимая во внимание, что в данном случае $M_{Al} = 27,0$ и $MPO_4^{3-} = 95,0$, по формуле (6.29) находим

$$m_x = 0,380 \frac{27,0}{95,0} \left(1 - \frac{4230}{11\,200} \right) = 0,067 \text{ мг.}$$

Радиометрическое титрование. При радиометрическом титровании точку эквивалентности определяют с помощью радиоактивных индикаторов. Это позволяет проводить объемный анализ в тех случаях, когда, например, визуально установить точку эквивалентности по изменению окраски раствора трудно или отсутствует цветной индикатор. Радиометрическое титрование можно применять, если по меньшей мере в одно из реагирующих соединений можно ввести радиоактивную метку, а продукт реакции легко отделяется (выпадает в осадок или экстрагируется).

Рассмотрим сначала, каким образом можно осуществить радиометрическое титрование, если продукт реакции выпадает в осадок. Пусть в растворе находится определяемый ион А, а в ходе титрования к нему приливают титрованный раствор осадителя, содержащий ион В, причем либо А, либо В, либо оба иона имеют радиоактивную метку. Осадок АВ периодически отделяют и определяют активность раствора I . По полученным данным строят кривые радиометрического титрования в координатах: объем прилитого титрованного раствора — активность раствора.

Наиболее простой вид кривые радиометрического титрования имеют, если, во-первых, растворимость образующегося при реакции



соединения незначительна, так что неполнота осаждения не сказывается на результатах измерения активности раствора I , и, во-вторых, объем прибавляемого к анализируемой пробе реагента столь мал, что общий объем раствора в ходе титрования можно считать постоянным. При этих условиях кривая радиометрического титрования состоит из двух прямолинейных участков. В тех случаях, когда изменением объема пренебречь нельзя, в результате измерения I вводят поправку на разбавление. Если объемы проб, активность которых регистрируют, в ходе всего титрования остаются постоянными, то поправку вводят, умножая найденные в каждом опыте значения I на величину Δ , равную

$$\Delta = \frac{V + V_{\text{доб}}}{V}, \quad (6.30)$$

где V — исходный объем раствора; $V_{\text{доб}}$ — объем добавленного раствора осадителя.

Вид кривых радиометрического титрования зависит от того, в какой из растворов (титруемый или титрующий) первоначально введен радиоактивный индикатор. Возможные варианты определения содержания иона A в исследуемом растворе для наглядности представлены в табл. 10, а соответствующие им кривые титрования показаны на рис. 65. Точку эквивалентности во всех этих случаях находят, экстраполируя прямолинейные участки кривых радиометрического титрования до взаимного пересечения.

Рис. 65. Кривые осадительного радиометрического титрования:

V — объем добавленного осадителя; V_2 — эквивалентный объем

Одделять осадок от раствора можно центрифугированием. В этом случае рекомендуется вносить порции растворов определяемого элемента и осадителя в центрифужные пробирки и заливать столько воды, чтобы объемы растворов во всех пробирках стали одинаковыми. После тщательного перемешивания осадки центрифугируют и отбирают равные пробы растворов над осадком для измерения активности. Данный метод прост в аппаратном исполнении, но довольно трудоемок.

С меньшими затратами времени связано проведение радиометрического титрования в приборе, схема которого показана на рис. 66. После прибавления определенной порции титрованного раствора осадителя в стакан, где находится исследуемое вещество, раствор перемешивают и часть его засасывают через стеклянную фильтрующую воронку в рубашку, окружающую счетчик Гейгера—Мюллера; активность раствора регистрируют, и раствор возвращается в стакан. Из-за возможной адсорбции радионуклида на стенках рубашки регистрацию фона следует проводить перед каждым измерением активности раствора.

С меньшими затратами времени связано проведение радиометрического титрования в приборе, схема которого показана на рис. 66. После прибавления определенной порции титрованного раствора осадителя в стакан, где находится исследуемое вещество, раствор перемешивают и часть его засасывают через стеклянную фильтрующую воронку в рубашку, окружающую счетчик Гейгера—Мюллера; активность раствора регистрируют, и раствор возвращается в стакан. Из-за возможной адсорбции радионуклида на стенках рубашки регистрацию фона следует проводить перед каждым измерением активности раствора.

Таблица 10. Условия радиометрического титрования при осуществлении реакции $A + B = AB \downarrow$

Вариант анализа	Титруемый раствор	Титрующий раствор	Кривая титрования на рис. 65
1	а. Активный раствор определяемого элемента (A^*)	Неактивный раствор (B) известной концентрации	1
	б. Активный раствор (B^*) известной концентрации	Неактивный раствор определяемого элемента (A)	1
2	а. Неактивный раствор определяемого элемента (A)	Активный раствор (B^*) известной концентрации	2
	б. Неактивный раствор (B) известной концентрации	Активный раствор определяемого элемента (A^*)	2
3	Активный раствор определяемого элемента (A^*)	Активный раствор (B^*) известной концентрации	3

Если необходимо получить ориентировочные сведения о содержании анализируемого элемента в пробе, то для ускорения работы расчет можно проводить только по двум точкам. Пусть, например, используют первый вариант радиометрического титрования (см. табл. 10). В этом случае сначала измеряют исходную активность титруемого раствора за вычетом фона I_0 , затем прибавляют V_1 мл раствора осадителя и снова измеряют активность титруемого раствора без фона. Внося в результат поправку на изменение объема, получают величину I_1 . Как следует из подобия треугольников (рис. 67, а),

$$I_0/I_1 = V_3/(V_3 - V_1), \quad (6.31)$$

и, следовательно, эквивалентный объем V_3 равен

$$V_3 = V_1 \frac{I_0}{I_0 - I_1}. \quad (6.32)$$

Если титрование проводят, используя второй вариант (табл. 10), то прибавляют такие объемы V_1 и V_2 титрующего раствора, в которых содержится избыток осадителя, определяя соответствующие активности титруемого раствора (за вычетом фона и с учетом поправок на изменение объемов). Тогда, как следует из подобия треугольников на рис. 68, б,

$$I_1/I_2 = (V_1 - V_3)/(V_2 - V_3), \quad (6.33)$$

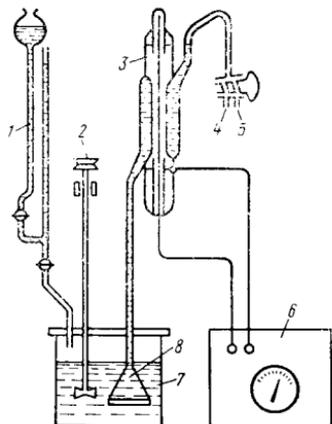


Рис. 66. Схема прибора для радиометрического титрования:

1 — бюретка с титрующим раствором; 2 — мешалка; 3 — жидкостной счетчик; 4 — вход для воздуха; 5 — отвод вакуумной линии; 6 — радиометр; 7 — сосуд для титрования; 8 — фильтр с трубкой

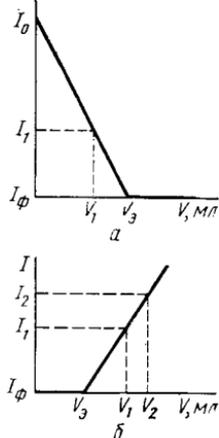


Рис. 67. Расчет эквивалентного объема по двум точкам (регистрируемая активность I дана без фона):

a — радиоактивен титруемый раствор; b — радиоактивен титрующий раствор

откуда

$$V_0 = (V_1 I_2 - V_2 I_1) / (I_2 - I_1). \quad (6.34)$$

В случаях титрования по третьему способу можно использовать как формулу (6.32), так и формулу (6.34) в зависимости от того, на каком участке кривой титрования находятся полученные точки.

Таблица 11. Радиометрическое титрование раствора бериллия меченым фосфатом натрия

Объем прили- того раствора $\text{Na}_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$ $V_{\text{доб}}, \text{мл}$	Суммарный объем раство- ра, $V + V_{\text{доб}}$, мл	Измеренная скорость сче- та от 5 мл раствора I_c , имп/мин	Скорость сче- та за вычетом фона I , имп/мин	Поправочный коэффициент $\Delta = \frac{V + V_{\text{доб}}}{V}$	Исправленное на разбавление зна- чение скорости счета $I_{\text{испр}}$, имп/мин
1	2	3	4	5	6
4,0	29,0	40	—	—	—
6,0	31,0	42	—	—	—
8,0	33,0	38	—	—	—
10,0	35,0	150	110	1,40	154
12,0	37,0	340	300	1,48	444
14,0	39,0	520	480	1,56	749
16,0	41,0	685	645	1,64	1058
18,0	43,0	830	790	1,72	1359

Пример 53. Для определения содержания бериллия в бронзе 0,112 г анализируемого материала перевели в азотнокислый раствор (начальный объем раствора $V = 25,0$ мл) и далее проводили радиометрическое титрование раствором

Na_2HPO_4 , меченного фосфором ^{32}P , концентрацией 0,1 моль/л. Чтобы предотвратить осаждение фосфатов мешающих элементов (Mg, Cu, Mn, Co и других), использовали трилон Б в качестве маскирующего агента. Титрование проводили в приборе, показанном на рис. 66. Полученные в ходе анализа результаты даны в колонках 1—3 табл. 11. При выполнении расчета учтем, что в образующемся осадке отношение $\text{Be} : \text{PO}_4 = 1 : 1$, а фон счетчика, оставшийся в ходе титрования постоянным, равен 40 имп/мин.

Первые три измерения активности показали, что весь меченый фосфат переходит в осадок (активность раствора равна фону), поэтому на графике радиометрического титрования (рис. 68) соответствующие точки отложим на оси абсцисс. В остальных результаты измерения активности введем сначала поправку на фон (колонка 4). Далее нужно учесть, что в ходе титрования объем раствора заметно увеличивается. Для того чтобы в значения активности раствора I ввести поправку на разбавление, определим отношения $(V + V_{\text{доз}})/V$ [см. формулу (6.24)]. Соответствующие значения приведены в колонке 5. Наконец, вычислим значения $I_{\text{испр}}$ с учетом поправки на разбавление раствора в ходе титрования (колонка 6). Используя полученные значения $I_{\text{испр}}$, строим график титрования (рис. 68). С его помощью находим, что объем прилитого раствора Na_2HPO_4 в точке эквивалентности составляет 9,0 мл. Так как молярная масса бериллия равна 9, определяем, что в анализируемой пробе содержится $9 \cdot 10^{-1} \cdot 9 \cdot 10^{-3} = 8,1 \cdot 10^{-3}$ г бериллия, а содержание бериллия в бронзе равно

$$\frac{8,1 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,112} = 7,2\%.$$

Для сравнения оценим эквивалентный объем по двум точкам. Пусть выполнены лишь измерения, которым соответствуют $V_1 = 14,0$ мл, $I_1 = 749$ имп/мин и $V_2 = 18,0$ мл, $I_2 = 1359$ имп/мин. Тогда по формуле (6.34)

$$V_0 = \frac{14 \cdot 1359 - 18 \cdot 749}{1359 - 749} = 9,1 \text{ мл},$$

что близко к полученному ранее значению.

В тех случаях, когда образующееся при титровании соединение не выпадает в осадок, но может быть отделено экстракцией подходящим органическим растворителем, графики изменения активности водной (1) и органической (2) фазы имеют вид, представленный на рис. 69.

Методом радиометрического титрования можно с помощью одного радиоактивного индикатора определить два элемента при их совместном присутствии в растворе. Для этого необходимо, чтобы меченым был такой ион, который дает более растворимое соединение или менее устойчивый комплекс. Если, например, к раствору, содержащему ионы Zn^{2+} и Hg^{2+} , добавить в качестве индикатора ^{65}Zn и затем титровать раствором дитизона при pH 4,7, то сначала образуется только комплексное соединение ртути, которое при данном pH не экстрагируется хлороформом. Поэтому до достижения точки эквивалентности для

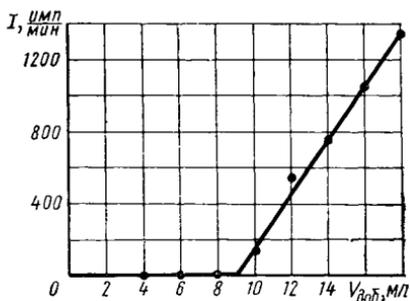


Рис. 68. Определение бериллия методом радиометрического титрования

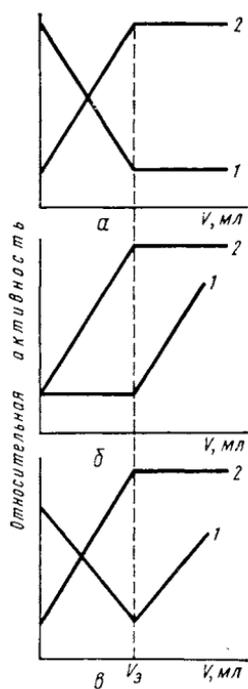


Рис. 69. Кривые экстракционного радиометрического титрования:

1 — активность водной фазы; 2 — активность органической фазы; а — активен титруемый раствор; б — активен титрующий раствор; в — активны оба раствора

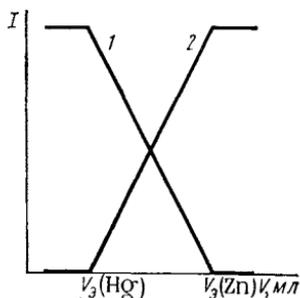


Рис. 70. Радиометрическое титрование HgCl_2 и $^{65}\text{ZnCl}_2$ дитизоном:

1 — водная фаза; 2 — органическая фаза

ртути активность водной фазы будет оставаться постоянной, а хлороформенные экстракты будут неактивными. После того как объем прилитого раствора дитизона превысит эквивалентный объем для ртути $V_{3(\text{Hg})}$, начнется образование комплексного соединения цинка, которое хорошо экстрагируется хлороформом. Вследствие этого активность водного слоя начнет падать, а активность органической фазы расти, пока объем добавленного раствора дитизона не достигнет эквивалентного объема для цинка $V_{3(\text{Zn})}$. Вид кривых титрования для этого случая представлен на рис. 70.

Для методов анализа, основанных на стехиометрических реакциях, пределы обнаружения зависят от полноты извлечения определяемого элемента в соответствующем процессе (осаждения, экстракции и т. д.).

Оригинальным вариантом рассмотренного метода является использование при титровании растворов, в которых кроме реагента растворен инертный газ криптон, меченный ^{85}Kr . Этот вариант радиометрического титрования пригоден для реакций, протекание которых сопровождается заметным выделением теплоты (например, для реакции нейтрализации). Растворимость криптона в воде при комнатной температуре достаточно высока ($6 \text{ см}^3 \text{ Kr}$ на 100 мл воды при 25°C). С повышением температуры раствора за счет выделяющейся при реакции теплоты она резко уменьшается, при этом часть криптона переходит в газовую фазу. Регистрируя изменение активности газовой фазы в ходе титрования, можно определить точку эквивалентности. Использование криптона-85 дает, в частности, то преимущество, что позволяет легко автоматизировать процесс титрования.

1. Активационный анализ

Характеристика метода. Активационным анализом называют метод определения качественного и (или) количественного состава вещества, основанный на специфичности радионуклидов, образующихся в результате протекания ядерных реакций. Для проведения активационного анализа материал облучают нейтронами, γ -квантами или заряженными частицами и измеряют излучение образовавшихся радиоактивных ядер.

Выполнение качественного активационного анализа связано с определением периодов полураспада $T_{1/2}$ полученных радионуклидов или с изучением вида и энергии излучения, испускаемого активированным образцом. После того как проведена идентификация радионуклидов, присутствующих в активированной мишени, необходимо выяснить, какая именно ядерная реакция при выбранном способе активирования приводит к их образованию. Вообще говоря, к образованию какого-либо радионуклида может привести несколько ядерных реакций, в том числе и таких, которые протекают с изменением заряда ядра Z . Однако чаще всего к получению радионуклида приводит какая-либо одна реакция, протекающая с участием определенного элемента. В таких случаях становится возможным установить, какие элементы входят в состав анализируемого материала.

Для проведения количественного активационного анализа используют то обстоятельство, что активность a образца, подвергнутого активации, зависит от числа ядер n_0 исходного нуклида, который участвует в ядерной реакции. Уравнения, связывающие активность образца, поток падающих частиц, эффективное сечение ядерной реакции и время облучения, были выведены ранее (см. гл. I, § 4, 2). При расчетах, связанных с проведением активационного анализа, обычно пользуются формулами, выведенными для тонкой мишени, так как практически всегда при активационном анализе используются пробы малой массы, содержание анализируемых элементов в которых невелико.

При облучении такой мишени в течение времени t_1 активность образующегося радионуклида в образце определяется выражением (1.78). Между окончанием облучения и измерением активности образца обычно проходит некоторый интервал времени t_2 , в течение которого происходит убыль активности за счет радиоактивного распада. Поэтому активность образовавшегося в образце радионуклида к моменту измерения равна

$$a = \Phi_0 \sigma n_0 (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}, \quad (6.35)$$

где Φ_0 — плотность потока падающих на поверхность частиц [частиц/(см²·с)]; σ — эффективное сечение ядерной реакции, (см²/частиц); n_0 — число ядер активируемого нуклида в образце; λ — постоянная распада образующегося радионуклида.

Задавая минимальное значение регистрируемой активности I_{\min} , которое может быть надежно измерено, и учитывая формулу (2.1), на основании (6.35) можно получить выражение для расчета минимального числа ядер $n_{o(\min)}$ активируемого нуклида в образце:

$$n_{o(\min)} = I_{\min} / [\varphi \Phi_0 \sigma (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}], \quad (6.36)$$

где φ — коэффициент регистрации.

На основании (6.36) для минимального содержания элемента m_{\min} , которое может быть обнаружено активационным анализом (предел обнаружения), справедливо

$$m_{\min} = \frac{I_{\min}}{\varphi \Phi_0 \sigma (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}} \frac{100}{q} \frac{A}{6,02 \cdot 10^{23}}, \quad (6.37)$$

где A — молярная масса активируемого нуклида; q — его массовая доля в природной смеси изотопов данного элемента, %. Заметим, что при расчете предела обнаружения часто полагают $t_1 = \infty$, $t_2 = 0$, что соответствует достижению максимальной активности к моменту окончания облучения. Минимальное значение регистрируемой активности I_{\min} , которое может быть надежно измерено, зависит от уровня фона. Обычно принимают, что I_{\min} должно быть численно равно фону или, в крайнем случае, составлять не менее половины активности фона.

Естественно, что для определения следовых количеств примесей методом активационного анализа желательно, чтобы материал (основа), в котором содержится примесь анализируемого элемента, не активировался или активировался в незначительной степени. Прежде чем приступить к работе, рекомендуется предварительно рассчитать выход возможных реакций бомбардирующих частиц с ядрами всех нуклидов, присутствующих в образце. В зависимости от результатов предварительной оценки выбирают такую продолжительность облучения, при которой основа активируется в наименьшей степени, либо выдерживают образцы после облучения в течение времени, достаточного для снижения активности основы. Можно также использовать при измерении поглотителя, ослабляющие радиоактивное излучение основы.

Повышения избирательности активационного анализа можно добиться с помощью методов γ -спектроскопии. Используя различия γ -спектров радионуклидов, часто удается выделить спектральные линии нуклида, образовавшегося из элемента-примеси на фоне высокой γ -активности элементов, составляющих основу мишени.

Если, несмотря на принятые меры, фон, обусловленный активацией основы, все-таки существенно превышает фон прибора, то минимальное содержание определяемого элемента m_{\min} , которое может быть обнаружено методом активационного анализа, увеличивается.

Количественный активационный анализ обычно выполняют относительным способом, при котором вместе с анализируемым образцом в строго одинаковых условиях облучают еще один или несколько

образцов, содержание определяемого элемента в которых точно известно (стандартные образцы). Если использовался только один стандартный образец, то содержание определяемого элемента в анализируемой пробе m_x рассчитывают по формуле

$$m_x = (I_x/I_{ст}) m_{ст}, \quad (6.38)$$

где I_x и $I_{ст}$ — активности анализируемого и стандартного образцов; $m_{ст}$ — содержание элемента в стандартном образце. При применении нескольких стандартных образцов сначала строят градуировочный график зависимости активности образцов от содержания в них анализируемого элемента и по нему находят m_x .

Для определения качественного и количественного состава с помощью активационного анализа можно применять радиометрический (называемый также инструментальным) или радиохимический варианты метода. *Инструментальный активационный анализ* заключается в исследовании излучения образовавшихся в мишени радионуклидов с помощью различной радиометрической аппаратуры. Наиболее эффективно при этом использование методов сцинтилляционной или полупроводниковой γ -спектроскопии (см. гл. II, § 4). Инструментальный активационный анализ проводится без разрушения образца, отличается экспрессностью, малой трудоемкостью и экономичностью, однако предел обнаружения в этом варианте метода часто выше, чем в радиохимическом варианте.

Радиохимический активационный анализ включает химическое разделение активированных элементов и измерение активности каждого из них. Он пригоден для одновременного определения большого числа различных элементов, но требует много времени для выполнения химических операций и нахождения химического выхода анализируемых элементов.

Весьма перспективно комплексное использование радиохимического и γ -спектроскопического методов. При этом анализируемый образец разделяется на ряд фракций, каждая из которых может содержать смесь двух-трех элементов, после чего анализ каждой фракции проводится методами γ -спектроскопии.

Нейтронный активационный анализ. Поскольку ядра большинства нуклидов легче всего активируются нейтронами (источники которых доступны, см. гл. I, § 4, 3), нейтронный активационный анализ получил наибольшее распространение по сравнению с активационным анализом на других ядерных частицах или γ -квантах. Различия эффективных сечений отдельных нуклидов в ядерных реакциях с нейтронами достигают 5 порядков и более. Чем больше различия эффективных сечений, тем более высокой специфичностью обладает нейтронный активационный анализ.

Пример 54. Определим предел обнаружения мышьяка в образце, если используется источник медленных нейтронов с плотностью потока 10^{12} нейтронов/(см²·с), а минимальная активность, которую можно надежно измерить, равна 100 имп/мин. Природный мышьяк состоит из единственного нуклида ⁷⁵As, для которого сечение захвата медленных нейтронов составляет $4.2 \times$

$\times 10^{-28} \text{ м}^2 = 4,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. ^{76}As , образующийся из ^{75}As по реакции (n, γ) , имеет период полураспада $T_{1/2} = 1,15$ сут. Коэффициент регистрации ϕ равен 0,08. Длительность облучения 24 ч, а промежуток времени между окончанием облучения и измерением активности составляет 30 мин.

Предварительно найдем значения величин $(1 - e^{-\lambda t_1})$ и $e^{-\lambda t_2}$. Так как $t_1/T_{1/2} = 0,9$, то на основании табл. П.3 $(1 - e^{-\lambda t_1}) = 0,45$. Аналогично определив, что $t_2/T_{1/2} = 0,02$, находим $e^{-\lambda t_2} = 0,99$. Дальнейший расчет проводим по формуле (6.37), причем активность выражаем в импульсах в секунду. В итоге имеем

$$m_{\min} = \frac{100}{60 \cdot 0,08 \cdot 10^{13} \cdot 4,2 \cdot 10^{-24} \cdot 0,45 \cdot 0,99} \frac{100}{100} \frac{75}{6,02 \cdot 10^{23}} =$$

$$= 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ г.}$$

На основании формулы (6.37) можно заключить, что одним из важных факторов, определяющих чувствительность нейтронного активационного анализа, является плотность потока нейтронов Φ_0 . Ампульные источники нейтронов (радий-бериллиевые, полоний-бериллиевые и др.) обеспечивают интегральные потоки нейтронов до 10^7 нейтронов/с. Нейтронные генераторы позволяют получать нейтроны с плотностью потока до 10^{10} нейтронов/(см²·с), ядерные реакторы — 10^{12} — 10^{14} нейтронов/(см²·с) и выше. Наиболее низкие пределы обнаружения для нейтронного активационного анализа могут быть достигнуты с использованием ядерных реакторов.

В табл. 12 и 13 приведены значения пределов обнаружения для нейтронного активационного анализа, которые достигаются при облучении медленными нейтронами в ядерном реакторе с плотностью потока 10^{13} нейтронов/(см²·с) при времени облучения 6 мин (табл. 12) и 30 сут (табл. 13). При расчете значений, представленных в этих таблицах, предполагалось, что измерения активности образцов проводятся на обычной радиометрической аппаратуре в момент окончания облучения.

Минимальная активность, которую можно надежно зарегистрировать, принята равной 30—60 имп/мин (над фоном) при коэффициенте регистрации $\phi = 0,1$. Предел обнаружения каждого элемента характеризуется числом, помещенным справа от символа; это число представляет собой отрицательный логарифм минимальной массы элемента (в граммах), которая может быть определена при указанных условиях. Так, например, предел обнаружения натрия при облучении в течение 6 мин равен $m_{\min} = 10^{-8}$ г, а $-\lg m_{\min} = 8$, что и демонстрирует запись Na^8 в табл. 12. Курсивом выделены те элементы, минимально определяемая масса которых превышает 10^{-6} г. Элементы, отмеченные звездочкой, состоят исключительно из радиоактивных изотопов и могут быть определены по своей радиоактивности.

Пользуясь табл. 12 и 13, можно оценить, какой вклад в общую активность мишени будет создавать активация присутствующих в ней элементов, если состав мишени ориентировочно известен. Такие оценки бывают очень полезны при разработке методик активационного анализа. Активность I_x и масса m_x определяемого элемента связа-

ны с минимально обнаруживаемой активностью I_{\min} и массой m_{\min} соотношением

$$I_{\min}/m_{\min} = I_x/m_x. \quad (6.39)$$

Полагая I_{\min} равным 50 имп/мин и $m_{\min} = 10^{-s}$, где s — число, стоящее справа от химического символа элемента в табл. 12 и 13, на основании (6.39) получаем

$$I_x = \frac{50m_x}{10^{-s}} = 5 \cdot 10^{s+1}m_x. \quad (6.40)$$

I_x характеризует регистрируемую активность, даваемую m_x г элемента, активированного в ядерном реакторе с плотностью потока 10^{13} нейтронов/(см²·с), если коэффициент регистрации $\varphi = 0,1$ (при таких предположениях составлены табл. 12 и 13).

Пример 55. Требуется оценить возможность определения примесей натрия и кальция в неактивируемой основе путем нейтронного активационного анализа, если ориентировочное содержание примеси каждого элемента в облучаемом образце составляет 10^{-7} г. Облучение предполагается проводить на ядерном реакторе с плотностью потока 10^{12} нейтронов/(см²·с) в течение 30 сут. Коэффициент регистрации излучения примеси равен $\varphi = 0,1$, а $I_{\min} = 50$ имп/мин.

В рассматриваемом случае продолжительность облучения t_1 , минимально регистрируемая активность I_{\min} и коэффициент регистрации φ соответствуют указанным в табл. 13, а плотность потока нейтронов Φ_0 на порядок ниже. Если бы Φ_0 также соответствовало значению, указанному в табл. 13, то на основании этой таблицы мы бы имели для Na $s = 10$, а для Ca $s = 7$. Подставляя эти значения s , а также $m_{\text{Na}} = m_{\text{Ca}} = 10^{-7}$ в формулу (6.40), находим:

$$I_{\text{Na}} (\Phi_0=10^{12}) = 5 \cdot 10^{10+1} \cdot 10^{-7} = 5 \cdot 10^4 \text{ имп/мин};$$

$$I_{\text{Ca}} (\Phi_0=10^{12}) = 5 \cdot 10^{7+1} \cdot 10^{-7} = 5 \cdot 10 \text{ имп/мин}.$$

Учитывая различие в плотности потоков нейтронов, полученные значения следует уменьшить в 10 раз:

$$I_{\text{Na}} (\Phi_0=10^{12}) = 5 \cdot 10^3 \text{ имп/мин}; \quad I_{\text{Ca}} (\Phi_0=10^{12}) = 5 \text{ имп/мин}.$$

Таким образом, при заданных условиях кальций практически не активируется. Определение кальция будет возможным, если увеличить по крайней мере на порядок поток нейтронов или массу анализируемой пробы.

Когда при облучении образца образуются несколько радионуклидов, характеризующихся заметно различающимися эффективными сечениями и периодами полураспада, проведение анализа можно упростить, изменяя продолжительность облучения и продолжительность выдержки образца между окончанием облучения и измерением активности.

Так, например, при нейтронном активационном определении марганца в алюминии (оба элемента моноизотопны) происходят следующие ядерные реакции:

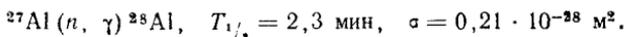
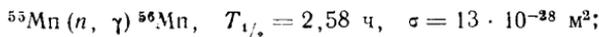


Таблица 13. Пределы обнаружения элементов методом нейтронного активационного анализа при облучении нейтронами с плотностью потока 10^{13} нейтронов/(см²·с) в течение 30 сут, если $I=30-60$ имп/мин над фоном и $\eta=0,1$

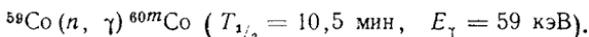
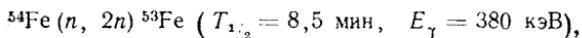
H																		He	
Li	Be											B	C	N	O	F⁷	Ne⁷		
Na ¹⁰	Mg ⁸											Al ⁹	Si ⁸	P ⁹	S ⁸	Cl ⁹	Ar ⁹		
K ⁹	Ca ⁷	Sc ¹¹	Ti ⁸	V ¹¹	Cr ⁸	Mn ¹²	Fe ⁷	Co ¹⁰	Ni ⁸	Cu ¹⁰	Zn ⁸	Ga ¹⁰	Ge ⁸	As ¹¹	Se ⁹	Br ¹⁰	Kr ⁸		
Rb ¹⁰	Sr ⁸	Y ¹⁰	Zr ⁷	Nb ⁹	Mo ⁹	Tc*	Ru ⁹	Rh ¹¹	Pd ¹⁰	Ag ⁹	Cd ⁹	In ¹²	Sn ⁹	Sb ¹⁰	Te ⁹	I ¹¹	Xe ⁸		
Cs ¹³	Ba ⁹	La ¹¹	Hf ¹⁰	Ta ¹⁰	W ¹¹	Re ¹¹	Os ¹⁰	Ir ¹²	Pt ⁹	Au ¹³	Hg ¹⁰	Tl ⁸	Pb ⁶	Bi ⁸	Po*	At*	Rn*		
Fr*	Ra*	Ac*																	
		Ce ⁹	Pr ¹¹	Nd ⁹	Pm*	Sm ¹²	Eu ¹³	Gd ¹⁰	Tb ¹⁰	Dy ¹³	Ho ¹²	Er ¹⁰	Tm ¹¹	Yb ¹¹	Lu ¹²				
		Th ¹⁰	Pa*	U ¹¹															

Образующийся ^{28}Al практически полностью распадается пр ибли зительно через 20 мин. Поэтому измерение активности рекомендуется начинать через 20 мин после окончания облучения, когда в анали зируемом образце останется только один радионуклид ^{56}Mn .

Радионуклиды, образующиеся при нейтронном активационном анализе, могут обладать весьма малыми периодами полураспада. Так, период полураспада ^{16}N , возникающего при облучении кислорода быстрыми нейтронами по реакции $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$, составляет всего 7,35 с. Поэтому нейтронные генераторы, с помощью которых получают потоки быстрых нейтронов, снабжают устройством пневматической доставки облученного образца к детектору.

Как уже говорилось, в некоторых случаях снижение предела обнаружения в активационном анализе достигается при использовании радиохимических операций разделения изотопов. При этом необходимо либо обеспечивать количественное выделение определяемого эле мента, либо независимым путем устанавливать степень его извлечения. В некоторых случаях для определения степени извлечения элемента используют радиоактивный изотоп этого элемента (который отличается от радионуклида, образующегося в результате активации). Этот радиоактивный изотоп вводят в облученную пробу перед началом радио химического разделения.

Пример 56. Для определения кобальта в чистом железе анализируемый образец и стандартный образец с известным содержанием кобальта (10 мкг) облучали потоком нейтронов в течение 30 мин. При таких коротких экспозициях в мишенях образуются короткоживущие изотопы железа и кобальта по реак циям:



После облучения образцы быстро растворяли. Для определения фактора извле чения кобальта в органическую фазу к водным растворам перед экстракцией добавляли долгоживущий изотоп ^{60}Co ($E_{\gamma} = 1,17 \text{ МэВ}$ и $E_{\gamma} = 1,33 \text{ МэВ}$) с известной начальной активностью. Экстракцией отделяли кобальт от железа. Активность фракций, содержащих кобальт, измеряли на γ -спектрометре по линиям 59 кэВ (^{60m}Co) и 1,33 МэВ (^{60}Co). Результаты измерений ^{60m}Co приво дили к одному и тому же времени. Полученные данные приведены в столбцах 2—4 табл. 14. Найдем массу кобальта в анализируемой пробе.

На основании данных столбцов 2 и 3 табл. 14 рассчитываем фактор извле чения R кобальта как отношение активности ^{60}Co , найденной в органической фазе,

Таблица 14. Определение кобальта методом активационного анализа с радиохимическим извлечением

Образцы	Активность добавленного ^{60}Co , имп/мин		Активность ^{60m}Co в орга нической фазе /изм, имп/мин	Фактор извлечения R	Исправленная активность ^{60m}Co I, имп/мин
	введено	найдено в ор ганической фазе			
1	2	3	4	5	6
Стандартный	7 720	7440	6070	0,964	6300
Анализируемый	10 550	9280	4560	0,880	5180

к введенной активности ^{60}Co (столбец 5, табл. 14). Используя величину R находим активность ^{60m}Co , исправленную на неполноту извлечения: $I = I_{\text{изм}}/R$ (столбец 6). Учитывая содержание кобальта в стандартном образце, по формуле (6.38) получаем

$$m_x = (5180/6300) 10 = 8,2 \text{ мкг.}$$

Другие варианты активационного анализа. Получил распространение и активационный анализ, основанный на ядерных реакциях, протекающих под действием γ -квантов (так называемый *фотоактивационный анализ*). Определение легких элементов, изотопы которых плохо активируются нейтронами (углерод, азот, кислород), может быть проведено путем измерения излучения радионуклидов, образующихся в результате облучения γ -квантами большой энергии ядер соответственно ^{12}C , ^{14}N и ^{16}O . Так, например, с помощью (γ, n) реакции в спектрально чистом алюминии можно определить $10^{-7}\%$ углерода.

В ряде случаев удовлетворительные результаты дает также активационный анализ на заряженных частицах (протонах, дейтронах, α -частицах и др.). Например, с помощью ускоренных протонов удается определить до $10^{-7}\%$ бора в кремнии, $10^{-5}\%$ ниобия в тантале, а реакция $^{16}\text{O} (^3\text{He}, p)^{18m}\text{F}$ служит для определения $5 \cdot 10^{-6}\%$ кислорода в металлах. Однако из-за низких эффективных сечений ядерных реакций, отсутствия удобных источников облучения, возможности протекания при облучении нескольких параллельных ядерных реакций и ряда других факторов этот метод активационного анализа не получил такого широкого распространения, как нейтронный активационный анализ.

Достоинства и недостатки активационного анализа. В настоящее время с помощью различных вариантов активационного анализа может быть выполнено определение практически всех элементов периодической системы. Большое преимущество активационного анализа состоит в том, что его результаты связаны только со свойствами ядер и не зависят от того, в какой химической форме находится анализируемый элемент. Различие в ядерных свойствах многих элементов, близких по химическим свойствам, позволяет относительно просто проводить их количественное определение в смесях, разделение которых обычными аналитическими методами связано с большими трудностями (сказанное справедливо, например, по отношению к таким парам, как рублидий — цезий, цирконий — гафний, ниобий — тантал и т. д.).

Сочетание радиохимического и инструментального вариантов активационного анализа позволяет выполнять количественное определение в одной пробе нескольких десятков химических элементов при весьма низком содержании каждого из них. При этом очень существенно, что результаты активационного анализа не зависят от чистоты применяемых реактивов.

Возможность анализа образцов без разрушения позволяет применять инструментальный активационный анализ для контроля чистоты готовых изделий, в криминалистике, археологии и т. д.

Недостатки активационного анализа связаны с необходимостью использовать дорогостоящее оборудование и соблюдать специальные меры предосторожности.

2. Анализ по поглощению нейтронов

При облучении некоторых ядер, обладающих высоким сечением захвата нейтронов (например, лития, бора, кадмия, гадолиния), образуются стабильные нуклиды или радионуклиды с очень малым периодом полураспада. В таких случаях анализ проводят по поглощению нейтронов.

Из формулы (1.66) видно, что ослабление потока нейтронов следует экспоненциальному закону. Логарифмируя (1.66), получим

$$\lg(\Phi_l/\Phi_0) = -0,4343n\sigma l, \quad (6.41)$$

где Φ_0 — начальная плотность потока нейтронов; Φ_l — плотность потока нейтронов, прошедших через слой вещества толщиной l ; σ — эффективное сечение захвата нейтронов ядрами данного нуклида; n — число ядер нуклида, определяемого по поглощению нейтронов, которое содержится в 1 см^3 мишени.

Учитывая, что $n = n_0/(S\sigma)$, где n_0 — общее число ядер данного нуклида (изотопа) в мишени; S — площадь мишени, запишем

$$\lg(\Phi_l/\Phi_0) = -0,4343n_0\sigma/S. \quad (6.42)$$

Переходя далее от числа ядер изотопа n_0 к массе m элемента, определяемого по поглощению нейтронов, имеем

$$\lg \frac{\Phi_l}{\Phi_0} = -0,4343 \frac{6,02 \cdot 10^{23}mq\sigma}{100MS}, \quad (6.43)$$

где q — массовая доля, %, поглощающего нейтроны изотопа в природной смеси изотопов определяемого элемента; M — его молярная масса.

Поскольку $0,4343 \frac{6,02 \cdot 10^{23}q\sigma}{100M} = k'$ — постоянная, переходим к выражению

$$\lg(\Phi_l/\Phi_0) = -k'(m/S). \quad (6.44)$$

Таким образом, зависимость $\lg(\Phi_l/\Phi_0)$ от m/S должна представлять прямую линию. Если все мишени данной серии имеют одинаковые площади, то график функции

$$\lg(\Phi_l/\Phi_0) = -km, \quad (6.45)$$

также должен быть линейным.

Отношение Φ_l/Φ_0 можно найти путем прямого измерения величин Φ_l и Φ_0 , например, с помощью счетчика нейтронов. Ослабление нейтронного пучка можно также измерить, сравнивая активность легко активируемого вещества (детектора) при непосредственном облучении (a_0) и при облучении потоком, проходящим через слой анализируемого вещества (a_l). Согласно формуле (1.78) отношение возбужденной в де-

текторе активности a к плотности потока нейтронов Φ зависит от свойств детектора и продолжительности облучения. Поэтому для данного детектора и при постоянном времени облучения

$$a_0/\Phi_0 = a_1/\Phi_1. \quad (6.46)$$

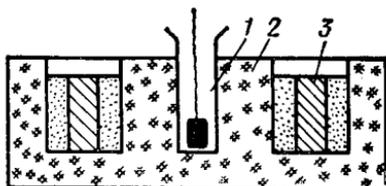


Рис. 71. Схема блока для определения вещества по поглощению нейтронов:

1 — колодец для нейтронного источника; 2 — парафин; 3 — кювета для анализируемого вещества и детектора

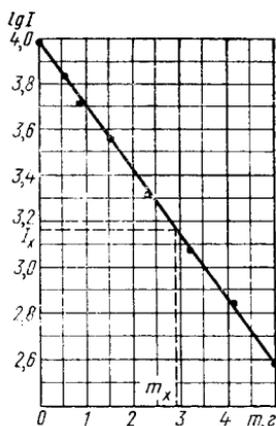


Рис. 72. Зависимость логарифма скорости счета $\lg I$ от массы бора m в стандартных образцах

На основании полученного соотношения, а также учитывая связь между абсолютной и регистрируемой активностью (2.1), формулу (6.45) можно преобразовать к виду

$$\lg (I_1/I_0) = -km. \quad (6.47)$$

В качестве детектора медленных нейтронов используют элементы с высоким сечением захвата нейтронов, дающие радионуклиды с удобными для измерения излучениями и периодами полураспада, например диспрозий (сечение захвата в расчете на элемент $\sigma_{э,1} = 725 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$), иридий ($\sigma_{э,1} = 388 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$), серебро ($\sigma_{э,1} = 46 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$), марганец ($\sigma_{э,1} = 13 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$) и др.

Для проведения анализа по поглощению нейтронов часто применяют специальные кюветы (рис. 71). Во внутренний цилиндр кюветы помещают детектор, а во внешний — анализируемое вещество или стандартный образец с известным содержанием данного элемента. Массу анализируемого элемента находят, пользуясь градуировочным полупологарифмическим графиком, полученным на основании измерений активности детекторов после облучения нейтронами проб с известным содержанием этого элемента.

Пример 57. Для определения бора по поглощению нейтронов анализируемый образец и серию стандартных образцов облучали в кювете, на внешней стороне которой укреплена фольга из диспрозия. Активности ^{165}Dy , приведенные к одному времени, в зависимости от массы бора в полученных образцах, а также значения логарифмов регистрируемой активности облученных образцов $\lg I$ даны ниже:

Масса бора, г	0	0,5	0,8	1,5	2,3	3,2	4,1	5,0	$m_{\text{н}}$
Активность Dy I , имп/мин	9450	6660	5220	3610	2100	1190	700	380	1445
$\lg I$	3,975	3,824	3,718	3,558	3,322	3,076	2,845	2,580	3,160

Рассчитаем массовую долю (в процентах) бора в анализируемой пробе, если масса ее составляла 85 г.

Строим график зависимости $\lg I$ от массы бора в стандартных образцах (рис. 72). С помощью графика находим $m_x = 2,9$. Массовая доля бора равна

$$\omega = (2,9/85) 100 = 3,4 \%$$

§ 5. АНАЛИЗ, ОСНОВАННЫЙ НА ЭФФЕКТЕ ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ β -ИЗЛУЧЕНИЯ

Эффекты, связанные с обратным рассеянием β -излучения, позволяют в ряде случаев проводить экспресс-анализ некоторых материалов — горных пород, руд, сплавов, и т. д. Для выполнения анализа используют внешний источник β -частиц постоянной активности. Толщина анализируемого образца, на который падает излучение этого источника, должна быть не менее $0,5 R_{\max}$ данного β -излучателя, чтобы обеспечить независимость эффекта обратного рассеяния от толщины образца. При этом условии отношение числа частиц, отражаемых образцом в единицу времени, к числу частиц, падающих на образец в единицу времени (степень отражения $\Delta_{\text{отр}}$), и отношение максимальной энергии отраженных $E_{\max(\text{отр})}$ и падающих $E_{\max(\text{пад})}$ частиц следующим образом зависят от Z отражающего элемента:

$$\Delta_{\text{отр}} = k' Z^{2/3}; \quad (6.48)$$

$$E_{\max(\text{отр})} / E_{\max(\text{пад})} = k'' Z^{0,38}, \quad (6.49)$$

где k' и k'' — постоянные.

Если образец состоит только из двух элементов или значение Z одного из элементов, входящих в состав образца, значительно больше

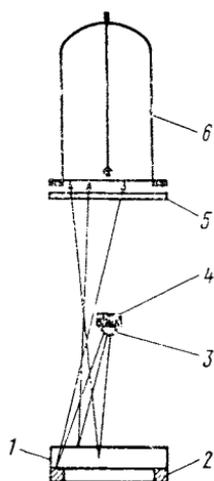


Рис. 73. Схема установки для анализа по обратному рассеянию β -излучения

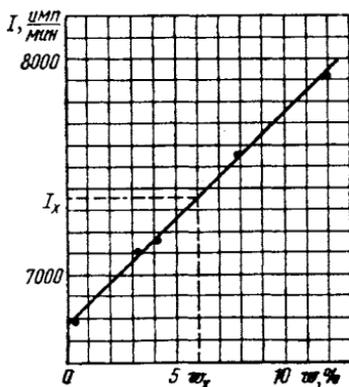


Рис. 74. Зависимость скорости счета отраженного β -излучения от массовой доли вольфрама в образцах

значений Z , всех остальных элементов, то, основываясь на написанных формулах, можно проводить определение в образце более тяжелого элемента. При этом используется то обстоятельство, что доля отраженных β -частиц с энергией, близкой к $E_{\max(\text{отр})}$, повышается с увеличением содержания анализируемого элемента в образце.

Схема возможной установки для проведения анализа показана на рис. 73. Исследуемый образец 1 помещен на шайбу из органического стекла 2. Источник β -излучения 3 (например, $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, ^{204}Tl и др.) нанесен на свинцовую подложку 4, которая полностью поглощает β -излучение, испускаемое источником в сторону детектора 6. Между детектором и источником расположен экран из алюминиевой фольги 5, который поглощает β -излучение низкой энергии.

Пример 58. Для определения вольфрама в железе выполнены измерения β -излучения, отраженного от анализируемого образца и образцов с известным содержанием вольфрама. Работу проводили на установке, схема которой изображена на рис. 74. Результаты измерений приведены ниже:

Массовая доля вольфрама ω , %	0,4	3,2	4,1	7,8	13,0	ω_x
Скорость счета отраженного излучения I , имп/мин	6780	7120	7160	7550	8040	7360

Используя образцы с известным содержанием вольфрама, строим градуировочный график в координатах: скорость счета отраженного излучения I — массовая доля вольфрама в сплаве ω (рис. 74). По этому графику находим массовую долю вольфрама в образце неизвестного состава $\omega_x = 6,0\%$.

Аналогичным образом удастся выполнить анализ железных руд на содержание в них железа. Порядковый номер железа ($Z = 26$) значительно выше, чем других элементов, присутствующих в руде (O, Si, Al), поэтому доля отраженного излучения с энергией, близкой к $E_{\max(\text{отр})}$, зависит практически только от содержания железа в руде. Описываемый метод анализа пригоден также для определения зольности углей, для нахождения содержания легирующих добавок в ряде сталей и т. д.

Достоинство этого метода состоит в том, что после его завершения анализируемый образец практически не претерпевает никаких изменений, а все операции при выполнении анализа могут быть автоматизированы, что существенно ускоряет анализ.

ВОПРОСЫ

1. В чем заключаются особенности методов качественного и количественного анализа химических элементов, основанных на применении радионуклидов?
2. Чем отличаются радиометрические методы анализа от радиохимических?
3. Как можно классифицировать методы анализа в зависимости от способа введения радионуклида в исследуемую пробу?
4. Перечислите основные преимущества методов анализа с использованием радионуклидов.
5. Как выполняется качественный анализ естественных радиоактивных элементов?
6. Каким образом можно установить предел обнаружения нуклида по его излучению?

7. Какими способами можно проводить радиометрические определения содержания естественных радионуклидов (радиоактивных изотопов)? Приведите соответствующие формулы.

8. Как оценить предел обнаружения химического элемента по излучению его естественного радиоактивного изотопа?

9. Как определить содержание урана в образце, если известна активность находящейся в равновесии с ним эманации радия?

10. Можно ли считать, что в двух препаратах массы элемента, меченного искусственным радиоактивным изотопом, равны, если равны активности этих препаратов?

11. От чего зависит предел обнаружения элемента, меченного радиоактивным изотопом?

12. Каковы основные этапы работы, в которой предполагается проводить определение массы вещества методом, основанным на знании удельной активности?

13. Приведите пример применения метода определения содержания вещества, основанного на знании удельной активности, при изучении и разработке аналитических методик.

14. В чем заключается принцип метода изотопного разбавления? Каковы его преимущества?

15. Выведите формулу для определения содержания вещества методом изотопного разбавления. Как изменится эта формула при использовании изотопа без носителя?

16. Какими путями можно проводить выделение порции вещества и определение массы выделенной доли при выполнении анализа методом изотопного разбавления?

17. Как убедиться в том, что при проведении анализа методом изотопного разбавления взят подходящий объем осадителя, если массу выделенной доли вещества рассчитывают стехиометрически?

18. Укажите источники погрешностей определения вещества методом изотопного разбавления в случаях, если: а) для нахождения I_0 применяют такую же процедуру, какая используется при определении активности выделенной части вещества, и б) I_0 определяют непосредственным измерением активности аликвотной части раствора.

19. Если в анализируемой смеси присутствуют несколько соединений одного и того же элемента, то при каких условиях можно применять метод изотопного разбавления для определения: а) общего содержания элемента и б) одного из компонентов смеси?

20. Чем определяется предел обнаружения в методе изотопного разбавления?

21. Выведите формулу для расчета содержания вещества при выполнении анализа с использованием варианта изотопного разбавления, в котором исключается измерение массы выделяемого вещества. В каких случаях целесообразно использовать этот вариант метода?

22. Требуется найти общую активность ^{137}Cs в смеси продуктов деления урана. Как это сделать, если активность определяемого радионуклида мала, а его выделение нельзя провести количественно?

23. Приведите примеры использования метода изотопного разбавления.

24. Выведите формулу для определения элемента методом осаждения избытком осадителя, меченного радионуклидом. Приведите пример анализа, выполняемого этим методом.

25. В чем заключается радиометрическое титрование? Каковы его преимущества?

26. От чего зависит ход кривых изменения активности при радиометрическом титровании? Рассмотрите возможные случаи.

27. Выведите формулы для расчета эквивалентного объема по двум точкам при выполнении радиометрического титрования методом осаждения.

28. Приведите примеры различных способов проведения радиометрического титрования.

29. Как выглядят кривые радиометрического титрования при условии извлечения образующегося соединения из водной в органическую фазу?

30. Приведите пример использования одного радиоактивного индикатора для одновременного определения двух элементов методом радиометрического титрования.

31. От чего зависит предел обнаружения вещества методом радиометрического титрования?

32. Что такое активационный анализ? В чем его преимущества?

33. Напишите возможные типы ядерных реакций, используемых в активационном анализе (реакции, не изменяющие Z мишени, изменяющие Z на ± 1 и на -1).

34. Как проводится качественный активационный анализ?

35. Можно ли при помощи активационного анализа установить химическую форму элемента в исследуемом образце?

36. Выведите формулу для оценки предела обнаружения в активационном анализе.

37. Какими путями можно повысить специфичность активационного анализа?

38. Почему предпочитают использовать относительный метод активационного анализа?

39. По каким причинам наибольшее распространение получил нейтронный активационный анализ?

40. Какие задачи можно решать с помощью табл. 12 и 13?

41. Можно ли методом нейтронного активационного анализа определить содержание кислорода в алюминии?

42. Приведите примеры иных, кроме нейтронного, вариантов активационного анализа.

43. Какие элементы можно определять методом поглощения нейтронов?

44. Как зависит ослабление потока нейтронов от массы поглощающего нейтроны вещества?

45. Какими методами можно измерять ослабление потока нейтронов при проведении анализа методом поглощения нейтронов?

46. Благодаря чему возможен анализ элементов по эффекту обратного рассеяния β -излучения?

ГЛАВА VII

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

1. Принцип метода и основные этапы работы

Для решения многих теоретических и практических задач необходимы сведения о растворимости различных веществ, в том числе и малорастворимых. В частности, данные о растворимости нужны при определении полноты осаждения соединения из раствора, выделении элемента с помощью соосаждения, построении процессов разделения с помощью переосаждения и во многих других случаях.

Существует ряд методов, позволяющих находить растворимость малорастворимых веществ. Значительная их часть основана на проведении кондуктометрических, потенциометрических или полярографических измерений в растворе исследуемого соединения. Такие измерения с достаточной степенью точности могут быть выполнены только для хорошо диссоциирующих веществ, растворенных в полярных

растворителях, что существенно ограничивает область применения этих методов. Гораздо большей универсальностью обладает метод определения растворимости, основанный на применении радиоактивных индикаторов. Впервые он был предложен Г. Хевеши и Ф. Панетом в 1913 г. для малорастворимых солей свинца, меченных природным радиоактивным изотопом RaD (^{210}Pb), и несколько позднее использовался Вл. И. Спицыным для определения растворимости соединений тория.

Метод определения растворимости с использованием радиоактивных индикаторов пригоден как для ионных и полярных, так и для ковалентных соединений в любых растворителях — полярных и неполярных, летучих и легко разлагающихся. Другое важное достоинство метода состоит в том, что он позволяет определять растворимость не только в чистых растворителях, но и в присутствии различных посторонних агентов (комплексообразователи, солевые добавки и т. д.). Если изучается растворимость соли, содержащей радиоактивные метки и в катионе, и в анионе, то можно следить за переходом в раствор каждого из ионов и изучать сольволиз (в частности, гидролиз) соли.

В основе определения растворимости с помощью радиоактивных индикаторов лежит метод определения малых количеств вещества, базирующийся на знании удельной активности исходного соединения (см. гл. VI, § 3, 1). В принципе изучаемое вещество может быть и твердым, и жидким, и газообразным, но мы в дальнейшем будем считать, что речь идет о нахождении растворимости твердого соединения.

Рассмотрим, каким образом, зная удельную активность соединения, можно определить его растворимость. Пусть регистрируемая активность m г соединения, растворимость которого хотят найти, равна $I_{\text{ТВ}}$, а измеренная в аналогичных условиях активность того же соединения, содержащегося в V мл раствора — $I_{\text{р}}$. Так как при переходе в раствор изотопный состав элементов практически не меняется, удельные активности исследуемого соединения в твердой фазе $I_{\text{уд,ТВ}}$ и в растворе $I_{\text{уд,р}}$ должны быть равны между собой. Для $I_{\text{уд,ТВ}}$ можно записать

$$I_{\text{уд, ТВ}} = I_{\text{ТВ}}/m. \quad (7.1)$$

Допустим, что в 1 мл насыщенного раствора содержится s г соединения (т. е. растворимость, выраженная в граммах на миллилитр, равна s). В таком случае

$$I_{\text{уд, р}} = I_{\text{р}}/Vs. \quad (7.2)$$

Так как $I_{\text{уд,ТВ}} = I_{\text{уд,р}} = I_{\text{уд}}$, то, следовательно,

$$I_{\text{ТВ}}/m = I_{\text{р}}/Vs, \quad (7.3)$$

и растворимость s равна

$$s = I_{\text{р}}m/(I_{\text{ТВ}}V) = I_{\text{р}}/(I_{\text{уд}}V). \quad (7.4)$$

Если растворимость хотя бы выразить числом L молей на 1 л (моль/л), то формулу (7.4) следует преобразовать к виду

$$L = \frac{10^3 s}{M} = \frac{10^3 I_p m}{M I_{\text{ТВ}} V} = \frac{10^3 I_p}{M I_{\text{уд}} V}, \quad (7.5)$$

где M — относительная молекулярная масса вещества.

Пример 59. Для определения растворимости BaSO_4 при 25°C в растворе NaCl концентрацией 0,01 моль/л использован препарат BaSO_4 , меченный ^{133}Ba , с удельной активностью $5,5 \cdot 10^8$ имп/(мин·г). Активность препарата, полученного выпариванием 2 мл раствора, равна 2570 имп/мин (без фона). Все измерения проводили в идентичных условиях. Рассчитаем растворимости s и L для BaSO_4 .

Для расчета s используем формулу (7.4). Подставив в нее заданные значения $I_{\text{уд}}$, I_p и V , находим

$$s = \frac{2570}{5,5 \cdot 10^8 \cdot 2} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл.}$$

Учитывая, что для BaSO_4 $M = 234$, с помощью формулы (7.5) определяем

$$L = \frac{2,3 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3}{234} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следует отметить, что измерение активности твердых препаратов стандартизировать достаточно трудно. Поэтому, если исследуемое соединение помечено нуклидом, испускающим γ -кванты или высокоэнергетические β -частицы, более точные значения растворимости можно найти, сравнивая активность аликвотной порции раствора исследуемого соединения с активностью стандартного раствора, массовая концентрация меченого элемента в котором известна. Для приготовления такого раствора обычно применяют хорошо растворимые соединения, содержащие данный меченый элемент. При этом удельные активности (отнесенные к 1 г меченого элемента) исследуемого соединения и соединения, взятого для приготовления стандартного раствора, должны быть одинаковы.

Если регистрируемая активность порции исследуемого раствора объемом V мл равна I_p , а регистрируемая активность такого же объема стандартного раствора, содержащего m г/мл меченого элемента, I_c , то в 1 мл исследуемого раствора содержание m_p г меченого элемента составляет

$$m_p = (I_p / I_{\text{СТ}}) m_{\text{СТ}}. \quad (7.6)$$

Так как состав исследуемого соединения обычно известен, от m_p можно перейти к растворимости s , для чего следует воспользоваться формулой

$$s = m_p M / (nA) = I_p m_{\text{СТ}} M / (I_{\text{СТ}} nA), \quad (7.7)$$

где M — молекулярная масса исследуемого соединения; A — атомная масса элемента, меченного радиоактивным изотопом; n — число атомов меченого элемента в молекуле исследуемого соединения.

Пример 60. Для определения растворимости PbI_2 при $25^\circ C$ использовали образец, меченный иодом-131. Активность 2 мл раствора оказалась 5080 имп/мин (без фона), а измеренная в аналогичных условиях активность 2 мл раствора $Na^{131}I$, использованного для синтеза $Pb^{131}I_2$, 2300 имп/мин. Содержание иода в растворе $Na^{131}I$ равно $1,9 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Найдём растворимость s для PbI_2 .

Расчет проводим по формуле (7.7). Молекулярная масса PbI_2 равна 461, $n = 2$. Подставив в формулу соответствующие численные значения, получим

$$s = \frac{5080 \cdot 1,9 \cdot 10^{-4} \cdot 461}{2300 \cdot 2 \cdot 127} = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл.}$$

Рассмотрим теперь основные этапы определения растворимости.

Оценка необходимой удельной активности. Если ориентировочное значение растворимости исследуемого соединения известно, то следует рассчитать, какое количество радионуклида необходимо ввести в изучаемое соединение для точного определения растворимости. Расчет требуемой активности соединения проводят по формулам, полученным из уравнений (7.4) и (7.5):

$$I_{yд} = I_p / (sV), \quad (7.8) \quad \text{или} \quad I_{yд} = 10^3 I_p / (LMV\varphi). \quad (7.9)$$

В том случае, когда для приготовления меченого соединения нужно знать абсолютную удельную активность ($a_{yд}$), формулы (7.8) и (7.9) приводятся к виду

$$a_{yд} = I_{yд} / \varphi = I_p / (sV\varphi); \quad (7.10)$$

$$a_{yд} = 10^3 I_p / (LMV\varphi), \quad (7.11)$$

где φ — коэффициент регистрации [см. формулу (2.1)].

Из (7.10) и (7.11) следует, что $a_{yд}$ тем больше, чем меньше: а) растворимость вещества; б) коэффициент регистрации φ и в) объем порции раствора V . Отметим, что в тех случаях, когда предполагается проводить определение растворимости в присутствии одноименных ионов в растворе, при расчетах требуется учитывать изотопный обмен между ионами в растворе и в осадке (например, при определении растворимости $AgCl$, меченого ^{36}Cl , в растворах $NaCl$).

Обычно для определения растворимости не используют соединений с удельной активностью выше 10 ГБк/г, так как работать с большими активностями трудно по соображениям техники безопасности; к тому же у высокорadioактивных препаратов часто наблюдаются побочные явления, искажающие результат определения (радиолиз растворителя и т. д.). Оценим, какую минимальную растворимость можно определить с использованием соединения, удельная активность которого $a_{yд} = 10$ ГБк/г.

Положим, что скорость счета I_p должна составлять минимум 100 имп/мин (без фона). Объем пробы целесообразно брать больше 100 мл. Значение φ обычно не превышает 0,2. Далее с помощью, например, формулы (7.10) находим, что s_{min} равно

$$s_{min} = \frac{I_p}{a_{yд} V \varphi} = \frac{100}{10^{10} \cdot 60 \cdot 100 \cdot 0,2} = 8,3 \cdot 10^{-12} \text{ г/мл} \approx 10^{-11} \text{ г/мл.}$$

Значение s_{\min} может быть несколько ниже 10^{-11} г/мл, например, в тех случаях, когда регистрирующая аппаратура позволяет понизить минимальную скорость счета I_p или коэффициент $\varphi > 0,2$. Однако, когда растворимость значительно ниже найденной в приведенном оценочном расчете, метод радиоактивных индикаторов становится непригоден для определения растворимости, так как соответствующие измерения активности раствора уже не могут быть выполнены с достаточной точностью.

Приготовление меченого соединения. Рассчитав требуемую удельную активность исследуемого соединения, приступают к его синтезу. Синтез чаще всего проводят реакцией осаждения в водной среде, используя в качестве одного из реагентов раствор меченого соединения. Для того чтобы при определении активности исходного раствора получить препарат с удобной для измерения регистрируемой активностью, проводят точное разбавление этого раствора. Эта операция очень важна, так как от точности результата, найденного в ходе ее выполнения, во многом зависит точность всего определения растворимости. Зная объемную активность взятого для синтеза раствора, его объем и массу полученного осадка, рассчитывают удельную активность меченого соединения, растворимость которого необходимо определить.

На практике приходится сталкиваться со случаями, когда никаких априорных сведений о растворимости исследуемого соединения нет. Для таких ситуаций можно рекомендовать следующий порядок работы. Сначала готовят соединение с удельной активностью ~ 10 МБк/г и пытаются определить радиоактивность полученного насыщенного раствора. Если регистрирующая аппаратура не покажет присутствия радиоактивных атомов в растворе (растворимость очень мала), следует приготовить новое соединение более высокой удельной активности. Если использование соединения даже с удельной активностью $10-100$ ГБк/г не позволило получить пробу раствора с активностью, отличной от нуля, то можно сделать вывод, что рассматриваемый метод определения растворимости в данном случае непригоден.

Получение насыщенных растворов. Насыщенный при данной температуре раствор меченого соединения можно получить, энергично перемешивая раствор с осадком на термостатированном аппарате для встряхивания или пользуясь сосудом для определения растворимости (рис. 75).

В каждом случае необходимо убедиться в достижении равновесия осадка с раствором как «снизу», так и «сверху». Опыты по достижению равновесия «снизу» проводят следующим образом. Осадок, содержащий

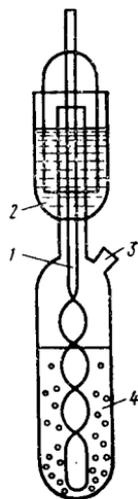


Рис. 75. Сосуд для определения растворимости:

1 — мешалка (ее конец должен почти касаться дна сосуда); 2 — запирающая жидкость (обычно вода); 3 — отверстие для отбора проб; 4 — перемешиваемая суспензия

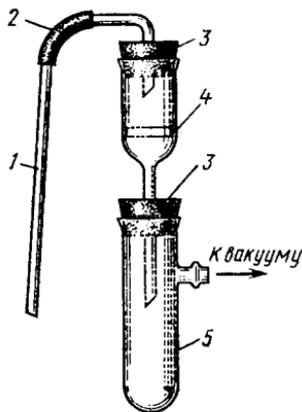


Рис. 76. Пробоотборник:

1 — трубка; 2 — гибкий шланг;
3 — пробки; 4 — стеклянный
фильтр; 5 — пробирка с отво-
дом

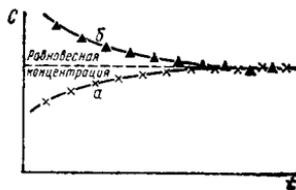


Рис. 77. Кинетические кривые, характеризующие изменение концентрации исследуемого вещества в растворе при определении растворимости по достижению равновесия «снизу» (а) и «сверху» (б):

t — время с момента начала опыта

радиоактивную метку, помещают в сосуд для определения растворимости, заливают холодной водой и через некоторые промежутки времени отбирают пробы раствора для измерения активности. Достижения равновесия «сверху» обычно добиваются так. Водную суспензию меченого осадка сначала 3—4 ч перемешивают при температуре, на 20—30° С превышающей ту, при которой необходимо определить растворимость исследуемого вещества. Далее сосуд с суспензией выдерживают в термостате, отрегулированном на нужную температуру, и наблюдают изменение активности раствора во времени.

Для отбора проб как в опытах «снизу», так и «сверху» используют или пипетки, нижний конец которых защищен мелкопористым материалом (капрон, тонкий слой поролона и т. д.), предотвращающим попадание частиц твердой фазы в пипетку при засасывании жидкости, или специальный пробоотборник (рис. 76). При работе с пробоотборником его предварительно через отвод подсоединяют к водоструйному насосу и тонкую трубку 1 вводят в сосуд для определения растворимости. Быстро отбирают требуемый объем раствора (обычно 2—3 мл) в пробирку 5 и вынимают трубку 1 из сосуда.

Как в опытах «сверху», так и в опытах «снизу» отбор проб продолжают до тех пор, пока объемная активность раствора $I_{об}$ не станет постоянной (рис. 77). Совпадение в пределах погрешности эксперимента значений объемной активности раствора, найденных в опытах по достижению равновесия «сверху» и «снизу», свидетельствует о том, что между осадком и раствором действительно установилось равновесие.

Необходимо иметь в виду, что для определения растворимости часто используют мелкодисперсные осадки со средним размером частиц 10^{-4} — 10^{-5} см и ниже, полученные, например, реакцией осаждения из раствора. Так как такие осадки характеризуются высокой

удельной поверхностной энергией, их растворимость будет выше, чем растворимость осадков с частицами больших размеров. При длительном перемешивании водной суспензии дисперсность мелкокристаллического осадка изменяется (осадок созревает, или стабилизируется). При созревании наиболее мелкие частицы растворяются, а крупные растут. Когда средний размер частиц достигает 10^{-2} — 10^{-3} см, растворимость осадка практически перестает изменяться, причем равновесная концентрация насыщенного раствора над таким созревшим осадком ниже, чем над осадком исходной дисперсности. Концентрация в растворе к этому моменту обычно оказывается значительно выше равновесной, и поэтому раствор становится пересыщенным по отношению к созревшему осадку.

Снятие пересыщения, обусловленного изменением дисперсности осадка, может протекать значительно медленнее, чем меняется дисперсность осадка, и поэтому необходимо проведение длительных (200—500 ч и более) опытов, показывающих, что в растворе действительно достигнута постоянная концентрация растворяемого вещества. Поэтому для определения растворимости рекомендуется использовать осадки, заранее подвергнутые длительному созреванию.

Разделение твердой и жидкой фаз и определение активности раствора. Описанный выше способ отбора проб жидкости с помощью пипетки, снабженной фильтрующим «чехлом», или пробоотборника отличается экспрессностью, но имеет тот существенный недостаток, что при его использовании существует опасность сорбции растворенного вещества на фильтре и проскока через него мельчайших частиц твердой фазы. Этот недостаток отсутствует у таких способов разделения твердой и жидкой фаз, как центрифугирование и диализ.

При использовании центрифугирования порцию жидкости пипеткой переносят из сосуда для определения растворимости в центрифужную пробирку, жидкость центрифугируют и далее из центрифужной пробирки микропипеткой отбирают пробы для измерения активности раствора (центрифугирование и все остальные операции целесообразно проводить при той же температуре, при которой проводится определение растворимости).

Для того чтобы обеспечить при центрифугировании полное отделение частиц твердой фазы от жидкости, необходимо заранее установить распределение отделяемых частиц по размерам и выяснить, частицы какого именно минимального размера нужно осадить при центрифугировании. Если размер отделяемых частиц, их плотность, а также вязкость раствора известны, продолжительность и скорость центрифугирования можно рассчитать по специальным формулам. В частности, для частиц шарообразной формы расчет необходимой продолжительности центрифугирования t , с, с частотой вращения n , об/мин, проводят по формуле

$$t = \frac{\eta \ln(x_2/x_1)}{0,0222\omega^2 d^2 (\rho_{ТВ} - \rho_{Ж})}, \quad (7.12)$$

где ω — угловая скорость, радиан/с, равная

$$\omega = 2\pi n/60,$$

$$(7.13)$$

η — вязкость среды, Па·с (1 Па·с = 10 пуаз); d — средний диаметр частиц, см; $\rho_{\text{тв}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ — плотности соответственно твердой и жидкой фаз, г/см³; x_1 — расстояние от оси вращения до мениска раствора; x_2 — расстояние от оси вращения до дна центрифужной пробирки (x_1 и x_2 в см).

Пример 61. Рассчитаем продолжительность центрифугирования водного раствора, отобранного из сосуда для определения растворимости, если при центрифугировании необходимо отделить все частицы размером $d \geq 2,5 \cdot 10^{-5}$ см. Частота вращения центрифуги $n = 3000$ об/мин, плотность частиц 1,2 г/см³, расстояния x_1 и x_2 — соответственно 10 и 20 см. Центрифугирование проводят при 20° С, вязкость воды при этой температуре равна $1,005 \cdot 10^{-3}$ Па·с, форма частиц в растворе — шарообразная.

Примем, что плотность воды при 20°С равна 1 г/см³. Согласно формуле (7.12), продолжительность центрифугирования тем больше, чем меньше размер отделяемых частиц. Поэтому можно сделать вывод, что продолжительность центрифугирования определяется длительностью осаждения частиц наименьшего размера, т. е. в данном случае частиц диаметром $2,5 \cdot 10^{-5}$ см.

Найдем сначала по формуле (7.13) угловую скорость:

$$\omega = 2\pi \cdot 3000/60 = 314 \text{ рад/с.}$$

Далее, используя формулу (7.12), рассчитаем продолжительность центрифугирования:

$$t = \frac{0,001005 \ln(20/10)}{0,0222 \cdot 314^2 (2,5 \cdot 10^{-5})^2 (1,2 - 1)} = 2,54 \cdot 10^4 \text{ с} \approx 7 \text{ ч.}$$

Полученная продолжительность центрифугирования очень велика; поэтому в рассматриваемом случае целесообразно использовать центрифугу с более высокой частотой вращения.

При отборе после центрифугирования проб жидкости микропипеткой следует учитывать склонность микроколичеств веществ в растворе к адсорбции (см. гл. IV, § 2, 3). Адсорбция может происходить, например, на стенках микропипетки при приготовлении проб для измерения радиоактивности. Поэтому после отбора каждой пробы рекомендуется промывать микропипетку кислотами, комплексообразующими или другими подходящими реагентами (разумеется, промывные жидкости присоединяют к соответствующим пробам).

По результатам измерения активности приготовленных таким образом проб раствора рассчитывают растворимость. Целесообразно значения растворимости, полученные в опытах, в которых для разделения фаз использовалось центрифугирование, сравнить, например, со значениями, найденными в опытах, в которых отбор проб жидкости проводился с помощью описанного выше пробоотборника. Если те и другие результаты в пределах погрешности эксперимента совпадают между собой, то в дальнейшем для приготовления проб жидкой фазы можно использовать значительно более быстрый способ разделения фаз с помощью пробоотборника.

При определении растворимости особое внимание следует обращать на контроль состава донной фазы в процессе перемешивания вещества с растворителем. Контроль проводят с помощью аналитических методов. Изменение состава данной фазы свидетельствует о нали-

ции химического взаимодействия исследуемого вещества с растворителем (кинетика которого при необходимости может быть изучена с помощью радиоактивных индикаторов).

2. Некоторые специальные случаи

Определение растворимости с изотопным индикатором без измерения активности исходного раствора. При определении растворимости в присутствии избытка осадителя или посторонних ионов можно применять метод, предложенный М. Б. Нейманом с сотр. Сущность метода состоит в том, что проводят два последовательных осаждения соединения из раствора. Первое осаждение проводят из раствора, содержащего известное количество осаждаемого иона, меченного радиоактивным изотопом. К фильтрату, полученному после отделения осадка, добавляют неактивный ион в количестве, равном исходному, и далее проводят второе осаждение. Активности обоих осадков измеряют. Составляют уравнение материального баланса и, учитывая найденные значения активностей осадков, рассчитывают растворимость. Основные преимущества метода заключаются в том, что отпадает необходимость в определении активности добавляемого радиоактивного изотопа I_d .

Рассмотрим, каким образом с помощью метода Неймана определяют, например, растворимость осадка магнийаммонийфосфата. Пусть в растворе содержится q ммольей Na_2HPO_4 . Добавляют к раствору радиоактивный изотоп ^{32}P в форме $\text{Na}_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$ без носителя активностью I_d и некоторый избыток осадителя — магниезильной смеси ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$). Выпадающий осадок отфильтровывают и весь фильтрат собирают. Пусть объем фильтрата оказался равным V_1 мл. К фильтрату вновь прибавляют q ммольей Na_2HPO_4 и снова осаждают фосфат-ион в тех же условиях, что и в первом случае. Предположим, объем маточного раствора после второго осаждения равен V_2 мл. На заключительной стадии работы осадок отфильтровывают и измеряют активности первого и второго осадков.

Если растворимость магнийаммонийфосфата составляет x ммольей/мл, то в растворе после первого осаждения останется xV_1 ммолья фосфата, а в осадок перейдет $q - xV_1$ ммолья. Активность первого осадка

$$I = I_d \frac{q - xV_1}{q}.$$

После первого осаждения в фильтрате осталась активность, равная $I_d x V_1 / q$, поэтому активность I_2 второго осадка массой $q + xV_1 - xV_2$ равна

$$I_2 = \frac{I_d x V_1}{q} \frac{q + xV_1 - xV_2}{q + xV_1}.$$

Составим отношение

$$\frac{I_1}{I_2} = \beta = \frac{q^2 - x^2 V_1^2}{x V_1 (q + x V_1 - x V_2)}. \quad (7.14)$$

Преобразуя отношение (7.14), получим квадратное (относительно x) уравнение

$$(V_1^2 + \beta V_1^2 - \beta V_1 V_2) x^2 + \beta q V_1 x - q^2 = 0,$$

решение которого дает

$$x = \frac{-\beta q V_1 \pm \sqrt{\beta^2 q^2 V_1^2 + 4q^2 V_1 [V_1 + \beta (V_1 - V_2)]}}{2V_1 [V_1 + \beta (V_1 - V_2)]}. \quad (7.15)$$

Для равных объемов $V = V_1 = V_2$ выражение (7.15) упрощается:

$$x = \frac{q(\sqrt{\beta^2 + 4} - \beta)}{2V}. \quad (7.16)$$

Определение растворимости с изоморфным индикатором. В тех случаях, когда для определения растворимости соединения нельзя использовать изотопный индикатор, определение может быть проведено с изоморфным индикатором, если только распределение микрокомпонента между осадком и раствором подчиняется уравнению (4.8). Такой вариант использования радиоактивных индикаторов для определения растворимости предложил Н. Б. Михеев. Основные особенности метода Михеева состоят в следующем.

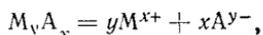
Пусть x_p и y_p — соответственно содержание микро- и макрокомпонентов в растворе, b — общее содержание в системе макрокомпонента (растворимость которого хотят определить). Величину b можно представить в виде $b = n y_p$, где n — некоторый коэффициент, причем при наличии твердой фазы в системе $n > 1$, а случай $n = 1$ имеет место, если получен насыщенный раствор макрокомпонента, не содержащий его твердой фазы. Если макрокомпонент содержит радиоактивную метку, то общая регистрируемая активность раствора I_p пропорциональна содержанию в нем микрокомпонента x_p . Задача состоит в том, чтобы по результатам измерения объемной активности раствора найти растворимость макрокомпонента $s = y_p/V$, где V — объем раствора. Поступают следующим образом. Допустим, требуется определить растворимость K_2PtCl_6 , а в распоряжении исследователя нет радиоактивных изотопов калия, платины и хлора, но есть радионуклид ^{133}Cs . Из литературы известно, что K_2PtCl_6 и Cs_2PtCl_6 представляют собой изоморфные соли и, следовательно, соосаждение микроколичеств Cs_2PtCl_6 с K_2PtCl_6 может протекать в равновесных условиях [т. е. в условиях, когда оно может быть описано уравнением (4.8)]. Будем использовать для дальнейших опытов образец K_2PtCl_6 , полученный соосаждением с микроколичествами $^{133}Cs_2PtCl_6$ в равновесных условиях. Экспериментальная работа по определению растворимости K_2PtCl_6 состоит в том, что разные по массе порции этого вещества растворяют в равных объемах воды. Растворы перемешивают до наступления в них равновесия и затем определяют объемные активности $I_{об,i}$ каждого раствора. При малых навесках соли будут получаться ненасыщенные растворы, и активность $I_{об,i}$ в этой области концентраций увеличивается пропорционально росту количества добавляе-

мого к воде препарата (рис. 78, прямая 1). С ростом массы прибавляемого к воде вещества в конце концов наступает такой момент, когда образуется насыщенный раствор, содержащий твердую фазу. В присутствии твердой фазы с дальнейшим ростом содержания макрокомпонента активность раствора $I_{об.i}$ падает (кривая 2). (Отметим, что такой вид кривая 2 имеет в том случае, когда $D > 1$.) Экстраполяцией прямой 1 и кривой 2 до их пересечения получают точку, соответствующую $n = 1$ (весь макрокомпонент находится в насыщенном растворе). С помощью графика находят значение b , отвечающее этой точке. Учитывая, что общий объем раствора равен V мл, получают значение растворимости s , равное

$$s = b_{n=1}/V. \quad (7.17)$$

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для веществ, диссоциирующих в разбавленных растворах на ионы, важной характеристикой служит произведение растворимости ПР. Напомним, что для соединения M_yA_x , диссоциирующего в растворе по схеме



величина ПР равна

$$ПР = a_+^y a_-^x, \quad (7.18)$$

где a_+ и a_- — термодинамические активности соответственно катиона M^{x+} и аниона A^{y-} в насыщенном растворе при данной температуре.

Если через γ_{\pm} обозначить усредненный коэффициент термодинамической активности катиона и аниона в растворе, а через m_+ и m_- — молярные концентрации соответственно катиона и аниона в растворе, то можно записать, что

$$ПР = (\gamma_{\pm})^{x+y} m_+^y m_-^x. \quad (7.19)$$

Таким образом, как следует из формулы (7.19), определение ПР сводится к нахождению концентраций соответствующих ионов в растворе и коэффициента термодинамической активности γ_{\pm} . В случае малорастворимых соединений, нацело диссоциирующих в растворе, значения m_+ и m_- можно рассчитать из растворимости. Для определе-

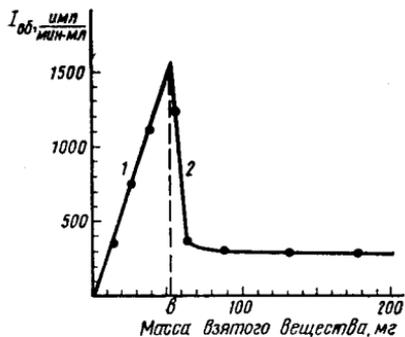


Рис. 78. График изменения объемной активности $I_{об}$ раствора при определении растворимости K_2PtCl_6 методом Михеева:

1 — до образования насыщенного раствора; 2 — после образования насыщенного раствора; экспериментальные данные показаны точками.

ния коэффициента термодинамической активности γ_{\pm} может быть использовано уравнение Дебая—Хюккеля. Если температура раствора 25°C , то уравнение приводится к виду

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5117 \, xy \sqrt{I}, \quad (7.20)$$

где I — ионная сила раствора*, x и y — заряды соответствующих ионов.

Величина ПР как термодинамическая постоянная не зависит от ионной силы раствора и остается постоянной (при данной температуре) для растворов с любыми I , а равновесная концентрация вещества в растворе (его растворимость) зависит от ионной силы раствора. Для сравнения растворимости разных веществ нужно выбрать какие-то стандартные условия в растворах. В качестве таковых обычно выбирают растворы с нулевой ионной силой, так как в них, согласно уравнению (7.20), $\gamma_{\pm} = 1$ и значения термодинамических активностей совпадают с соответствующими концентрациями.

Для нахождения растворимости при нулевой ионной силе поступают, как правило, следующим образом. Исследуемое малорастворимое соединение, меченное радиоактивным изотопом, растворяют в воде, содержащей известное количество какого-либо сильного электролита (обычно NaClO_4 или KClO_4), концентрация которого существенно превышает концентрацию в растворе исследуемого соединения и практически целиком определяет ионную силу раствора. Методами, описанными в § 1 этой главы, находят растворимости исследуемого соединения в растворах выбранного электролита различных концентраций. По полученным данным строят график зависимости растворимости от I и, экстраполируя его к $I = 0$, находят растворимость, отвечающую нулевой ионной силе раствора.

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЙ (ПЛОТНОСТЕЙ) НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ

1. Общие положения

Давления (плотности) насыщенных паров представляют собой важные характеристики веществ. Они служат исходными данными для расчетов термодинамических функций и широко используются при решении практических задач. При этом часто необходимы сведения об очень низких давлениях насыщенных паров, значения которых составляют 10^{-4} Па и ниже (напомним, что нормальное атмосферное давление равно $1,01325 \cdot 10^5$ Па). Существует несколько методов опре-

* Ионная сила раствора, содержащего ряд ионов X_i , заряды которых соответственно равны z_i , составляет

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2,$$

где C_i — моляльные концентрации соответствующих ионов в растворе (число молей в 1 кг растворителя).

деления малых давлений (плотностей) паров, но наибольшее практическое значение имеют методы, связанные с использованием радиоактивных индикаторов. При определении давлений (плотностей) насыщенных паров методом радиоактивных индикаторов достигается та же цель, что и при исследовании растворимости малорастворимых веществ: с помощью радиоактивной метки удастся значительно снизить предел обнаружения веществ, находящихся в паровой фазе. Массы вещества в паровой фазе при подобных исследованиях иногда составляют 10^{-10} — 10^{-12} г и менее и не могут быть измерены обычными химическими методами.

Если с помощью радиоактивного индикатора удалось определить массу вещества, находящегося в паровой фазе известного объема, то из этих данных легко найти плотность пара. Последующий переход от плотности пара к давлению возможен, если состав пара известен.

Состав пара определяют масс-спектрометрически. Ориентировочные сведения о составе пара исследуемого вещества можно получить, анализируя литературные данные о составе пара соединений аналогичного состава и строения. В дальнейшем при описании методов будем говорить только об определении давления пара, имея в виду, что на первом этапе работы находят плотность пара, а уже затем рассчитывают давление насыщенного пара.

Известно весьма большое число различных способов определения низких давлений насыщенных паров с помощью радиоактивных индикаторов; здесь будут кратко разобраны только некоторые, наиболее типичные из статических, кинетических методов и методов, основанных на явлении изотопного обмена.

2. Определение давлений паров в статических условиях

Один из вариантов статического метода определения давления паров состоит в нахождении массы вещества в некотором объеме паровой фазы на основе знания общей и удельной активности этого вещества. Для этого определенный объем паровой фазы в изотермических условиях отделяют от остальной паровой и твердой фазы исследуемого вещества.

Рассмотрим в качестве примера общий ход работы по определению давления насыщенного пара над твердым мышьяком. Мышьяк (меченый радиоактивным изотопом ^{76}As) с удельной активностью $I_{\text{уд}}$ помещают в отвод 1 (рис. 79) стеклянной ампулы. Ампулу эвакуируют и запаивают. На перетяжку ампулы наматывают спираль 3, а затем ампулу помещают в печь 5. Включают нагрев печи и в течение некоторого времени выдерживают ампулу при постоянной температуре. Далее подают электрический ток на спираль 3, ампулу

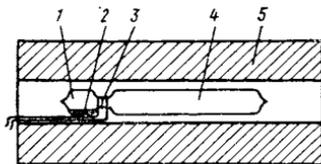


Рис. 79. Схема прибора для определения давления насыщенного пара в статических условиях методом, связанным с перепайкой ампулы:

1 — отвод ампулы; 2 — исследуемое твердое или жидкое вещество; 3 — спираль, намотанная на место перепайки; 4 — часть ампулы, в которой конденсируются пары после охлаждения прибора; 5 — печь

быстро перепаяивают по перетяжке и весь прибор охлаждают до комнатной температуры. Определяют активность I (в имп/мин) сконденсировавшихся в части ампулы 4 паров мышьяка и объем V этой части ампулы. Рассчитывают давление пара (в паскалях) мышьяка при данной температуре по уравнению

$$p = \frac{RT}{MV} \frac{I}{I_{уд}}, \quad (7.21)$$

где R — газовая постоянная, равная $8314 \text{ Па} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T — абсолютная температура, К; M — молекулярная масса паров (для мышьяка состав пара известен из литературы).

Экспериментально более просто осуществим вариант этого метода, в котором ампулу не перепаяивают, а мгновенно (за 1—2 с) «замораживают», помещая в сосуд с жидким азотом или водой. В охлаждающую жидкость ампулу целесообразно вносить в горизонтальном положении, следя за тем, чтобы не происходило попадания твердой или жидкой фазы из зоны 1 в зону 4. При этом обеспечивается равномерное охлаждение всех частей ампулы и отсутствует перенос пара из одной зоны ампулы в другую. Охлажденную ампулу вскрывают по перетяжке и конденсат из зоны 4 анализируют, как описано выше.

Для того чтобы убедиться, что длительность нагревания ампулы при выбранной температуре достаточна для установления равновесия между твердой и паровой фазами, проводят при этой температуре несколько опытов, меняя в каждом из них продолжительность нагревания. Если значения давления пара, получаемые по формуле (7.21), не зависят от времени нагревания, то это свидетельствует о достижении равновесного значения давления пара, т. е. о получении пара, насыщенного при данной температуре.

Недостаток этого варианта статического определения давления пара состоит в том, что он весьма трудоемок, так как из одного опыта можно получить сведения только об одном каком-либо давлении пара.

Пример 62. Описанным вариантом статического метода определяли давление пара мышьяка при 125°C . Исходный металлический мышьяк содержал ^{76}As и имел удельную активность $I_{уд} = 5 \cdot 10^{10}$ имп/(мин·г). Активность мышьяка, сконденсировавшегося в зоне 4 ампулы, составила $I = 150$ имп/мин. Объем зоны 4 равен $V = 0,2$ л. Рассчитаем давление пара мышьяка, учитывая, что, по литературным данным при температуре до $\sim 800^\circ\text{C}$ пары мышьяка состоят из молекул состава As_4 ($M = 299,5$).

Расчет ведем по формуле (7.21):

$$p = \frac{8314 \cdot 398 \cdot 150}{299,5 \cdot 0,2 \cdot 5 \cdot 10^{10}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ Па} (1,25 \cdot 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}).$$

Рассмотрим теперь другой вариант статического метода, основанный на непосредственном измерении активности пара. Он пригоден в тех случаях, когда радиоактивный нуклид-метка испускает γ -кванты или β -частицы, обладающие достаточно высокой проникающей способностью. Чтобы уяснить особенности этого способа определения давления насыщенного пара, познакомимся с ходом определения давления пара над твердым HfVg_4 . Предварительно нужно пригото-

вить препарат HfBr_4 , меченный радиоактивным ^{181}Hf (использовать в качестве метки радионуклид ^{82}Br не рекомендуется из-за малого периода полураспада этого нуклида $T_{1/2} = 36$ ч).

Точно взятую порцию массой m г HfBr_4 , меченного ^{181}Hf , помещают в стеклянную ампулу 4 (рис. 80) с известным объемом V см³. Ампулу далее эвакуируют и запаивают, после чего помещают в вертикальную печь 1, окруженную свинцовым экраном 3. В верхней части экрана имеется окно 8, против которого расположен детектор излучения 9. Регистрирующая аппаратура включает самопишущий прибор. Сначала проводят градуировку прибора, устанавливая связь между активностью и плотностью пара. Для этого нагревают ампулу до такой температуры, пока активность паровой фазы в ампуле не перестанет увеличиваться с дальнейшим ростом нагрева и примет постоянное значение I_0 . При этом весь помещенный в ампулу HfBr_4 находится в паровой фазе, и можно сделать вывод, что активность I_0 соответствует плотности пара (m/V) г/см³. Ампулу охлаждают, вскрывают в отводе 2, тщательно удаляют с ее стенок конденсат HfBr_4 , загружают в нее новую порцию препарата той же удельной активности и ампулу снова запаивают. (Масса взятого бромид гафния должна быть такой, чтобы на дне ампулы при всех рабочих температурах присутствовала твердая фаза 6.) Ампулу подготавливают к работе, помещают в печь и определяют активности паров I при желаемых температурах. При каждой температуре ампулу выдерживают до тех пор, пока активность пара не станет постоянной.

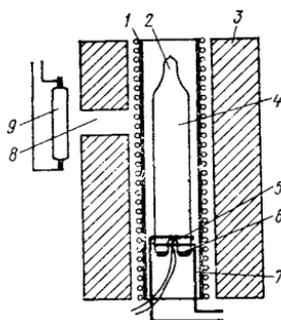


Рис. 80. Схема прибора для определения давления насыщенного пара в статических условиях с использованием непрерывной регистрации излучения, проникающего через стенку ампулы: 1 — печь; 2 — отвод для эвакуирования ампулы; 3 — свинцовый экран; 4 — ампула; 5 — карман со вставленной в него термопарой; 6 — твердое или жидкое вещество; 7 — трубка-холодильник; 8 — окно в экране; 9 — детектор излучения.

Достоинство рассматриваемого метода состоит в том, что им можно пользоваться при определении плотности пара не только в ходе нагревания ампулы, но и при ее охлаждении. Необходимо, чтобы дно ампулы имело более низкую температуру (на $0,3-0,5^\circ$), чем остальная часть ампулы, и вещество при понижении температуры полностью конденсировалось на ее дне. С этой целью дно ампулы иногда окружают медной трубкой 7, через которую при охлаждении печи 1 пропускают воздух или воду. Во всех опытах температуру ампулы измеряют термопарой в зоне нахождения твердой фазы, помещая горячий спай в специальный карман в ампуле 5.

Таким образом, в ходе одного эксперимента оказывается возможным получать сведения об активностях насыщенных паров I в любом числе температурных точек, относящихся к исследуемой температурной области. Расчет давления пара ведут по формуле

$$p = \frac{RT}{MV} \frac{I}{I_0} m, \quad (7.22)$$

где V — объем ампулы; m — масса вещества, взятого для проведения градуировочного опыта; I и I_0 — регистрируемые активности при определении насыщенного пара и градуировке прибора.

Пример 63. В ампулу объемом 0,228 л поместили 0,342 г HfBr_4 , меченого ^{141}Hf . Ампулу эвакуировали, запаяли и поместили в прибор, показанный на рис. 81. При нагревании выше 270°C активность паров, фиксируемая самопишущим прибором, достигла $I_0 = 987$ имп/мин (без фона) и перестала изменяться при дальнейшем повышении температуры. В следующий раз в ту же ампулу поместили 2 г $^{141}\text{HfBr}_4$ той же удельной активности. При температурах 242 и 298°C соответственно были получены равновесные значения скоростей счета I (без фона) 308 и 2846 имп/мин. Рассчитаем давление насыщенных паров HfBr_4 при этих температурах.

Состав пара HfBr_4 неизвестен, но из литературных данных следует, что пары ZrBr_4 при указанных температурах состоят из мономерных молекул. Так как соединения циркония и гафния ведут себя во многом аналогично, можно предположить, что и пары HfBr_4 состоят из мономерных молекул (т. е. для пара HfBr_4 $M = 498,1$). Расчет давлений паров ведем по формуле (7.22). Для температуры 242°C ($515,2$ К) получим

$$p = \frac{8314 \cdot 515,2 \cdot 308 \cdot 0,342}{498,1 \cdot 0,228 \cdot 987} = 4030 \text{ Па (30,2 мм рт. ст.)}$$

и для температуры 298°C ($571,2$ К)

$$p = \frac{8314 \cdot 571,2 \cdot 2846 \cdot 0,342}{498,1 \cdot 0,228 \cdot 987} = 41\,210 \text{ Па (309,1 мм рт. ст.)}$$

3. Кинетические методы определения давления пара

Радиоактивные индикаторы нашли широкое применение не только в статических, но и кинетических методах определения давления пара. Среди кинетических методов кратко рассмотрим два метода, получившие особенно широкое распространение для изучения давлений паров малолетучих веществ — метод Ленгмюра и метод Кнудсена.

В методе Ленгмюра изучается испарение с открытой поверхности исследуемого вещества в высоком вакууме. Теория дает следующее соотношение между давлением насыщенного пара p и массой вещества $m_{\text{исп}}$, испарившегося за время t :

$$p = \frac{m_{\text{исп}}}{\alpha St} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (7.23)$$

где S — площадь поверхности образца; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; M — молекулярная масса пара исследуемого вещества; α — безразмерный коэффициент, называемый коэффициентом конденсации (испарения). Коэффициент конденсации α показывает, какова вероятность конденсации молекул исследуемого вещества на его поверхности при заданной температуре. По определению, $\alpha \leq 1$. Отметим, что если, например, $m_{\text{исп}}$ выражено в кг, S — в м^2 , t — в с, R — в Дж (моль \cdot К), а M — в кг/моль, то давление p будет выражено в Па.

Использование радиоактивных изотопов при определении давления пара методом Ленгмюра позволяет определять массу испарившегося вещества $m_{\text{исп}}$, которая в случае малолетучих веществ может составлять 10^{-10} г и менее.

Порядок работы следующий. В исследуемое вещество вводят радиоактивный изотоп и определяют удельную активность образца $I_{\text{уд}}$. Затем меченое вещество помещают внутрь вакуумного прибора. Прибор тщательно эвакуируют; вещество нагревают до заданной температуры и выдерживают при этой температуре в течение времени t . Испарившееся вещество конденсируется на холодных стенках прибора или на специальных приемниках пара, которые в случае необходимости охлаждают водой или жидким азотом. После окончания опыта конденсат количественно смывают подходящим реагентом. Из полученного раствора готовят препараты для измерения активности и определяют активность I испарившегося вещества. Рассчитывают давление пара по формуле (7.23), учитывая, что $m_{\text{исп}} = I/I_{\text{уд}}$.

Применение радиоактивных индикаторов существенно снижает предел обнаружения в методе Ленгмюра, позволяя определить давление пара таких малолетучих соединений, как карбиды и бориды переходных металлов.

В отличие от метода Ленгмюра, где испарение происходило с открытой поверхности, в методе Кнудсена исследуемое вещество помещают в камеру из индифферентного (по отношению к изучаемому образцу) материала, имеющего отверстие известной площади $S_{\text{от}}$, и находят, сколько вещества испарилось через это отверстие за определенный промежуток времени t . Расчет давления пара ведут по формуле

$$p = \frac{I}{I_{\text{уд}}KS_{\text{от}}t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (7.24)$$

где $I_{\text{уд}}$ — удельная активность использованного вещества; I — активность конденсата; K — коэффициент Клаузинга, учитывающий сопротивление отверстия потоку молекул пара и зависящий от соотношения толщины и диаметра отверстия в камере (значение K находят по специальным таблицам); $S_{\text{от}}$ — площадь отверстия в камере; t — продолжительность испарения; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; M — молекулярная масса пара.

Отметим, что формулы (7.24) и (7.23) различаются только тем, что в формуле (7.24) вместо площади поверхности образца введена площадь отверстия камеры $S_{\text{от}}$, а вместо коэффициента конденсации α — коэффициент Клаузинга K .

При определении давления пара кинетическими методами следует учитывать, что в случаях, когда $\alpha < 1$, измеряемое давление пара может быть меньше равновесного давления насыщенного пара. Отличие коэффициента конденсации α от единицы может быть связано как со сложным характером взаимодействия молекул пара с поверхностью вещества, так и с наличием поверхностных загрязнений, например пленки оксидов, нитридов и т. д. При $\alpha < 1$ результаты измере-

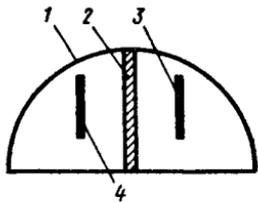


Рис. 81. Расположение образцов в камере при определении давления насыщенного пара по методу Несмеянова:

1 — камера; 2 — шторка;
3 — донор; 4 — акцептор.

ний давления пара по методу Кнудсена зависят от размера отверстия $S_{от}$ и отличаются от результатов, полученных по методу Ленгмюра. Зависимость определяемого давления от размера отверстия может быть использована для оценки коэффициента конденсации α , который в ряде случаев оказывается равным 0,01 и менее.

4. Определение давления пара с помощью изотопного обмена

Использование радиоактивных индикаторов позволило разработать оригинальный метод определения давления насыщенного пара (Ан. Н. Несмеянов с сотр.). Метод основан на изучении изотопного обмена между двумя твер-

дыми или жидкими образцами идентичного химического состава, один из которых перед началом опыта содержит радиоактивный изотоп-метку, а другой радиоактивных атомов не содержит. Достоинство метода состоит в том, что он позволяет определять крайне низкие давления паров, равные 10^{-9} — 10^{-8} Па и ниже. Кроме того, по результатам эксперимента удастся одновременно определять и коэффициент диффузии (самодиффузии) меченого атома в материале первоначально неактивного образца. Если речь идет об определении давления пара малолетучего металла (например, висмута), то поступают следующим образом.

Два диска одинаковой площади из металлического висмута (так называемые донор и акцептор) помещают в специальную герметично закрывающуюся обменную камеру со шторкой (рис. 81). Диск-донор перед началом опыта содержит атомы радиоактивного изотопа ^{210}Bi . Камеру помещают в печь, которая в свою очередь находится внутри вакуированного прибора. Далее прибор с камерой откачивают до 10^{-5} — 10^{-6} Па и ниже, камеру нагревают до желаемой температуры. В тот период, когда температура в камере еще не достигла заданной, шторка закрыта и висмутовые диски отделены друг от друга. По достижении желаемой температуры шторку открывают при помощи специального приспособления. После этого начинается изотопный обмен через газовую фазу между донором и акцептором, который продолжается фиксированное время t . После окончания опыта измеряют активность акцептора и с помощью специальных формул рассчитывают давление пара.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ (САМОДИФФУЗИИ) В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И ЖИДКОСТЯХ

Постановка задачи. Знание коэффициентов диффузии (самодиффузии) в твердых и жидких веществах дает возможность сделать важные выводы о характере диффундирующих частиц, силах межмолекулярного взаимодействия и структурных особенностях диффузионной

среды. Определение коэффициентов диффузии одного вещества в другое (с иным химическим составом) может быть, в принципе, выполнено не только с помощью радиоактивных индикаторов, но и посредством обычных химических методик. Однако при температурах, значительно более низких, чем температура плавления вещества, диффузия обычно протекает медленно, и поэтому масса вещества, проникающего диффузионным путем в другое вещество за разумное время эксперимента (не больше нескольких суток), столь мала (10^{-10} г и менее), что никаким другим путем, кроме метода радиоактивных индикаторов, определить ее не удается.

Другая задача — исследование процессов самодиффузии, т. е. перемещения атомов какого-либо элемента, входящего в состав вещества, в среде этого же вещества, принципиально может быть решена только с помощью радиоактивных индикаторов. Диффузионное поведение разных изотопов одного и того же элемента в большинстве случаев различается мало (изотопные эффекты малы), и поэтому обычно принимают, что диффузия радиоактивных атомов протекает с такой же скоростью, что и диффузия стабильных атомов исследуемого элемента.

Допустим, что вещество при постоянной температуре диффундирует в твердой или жидкой фазах вдоль координаты x . В таком случае изменение концентрации вещества C во времени t вдоль координаты x подчиняется уравнению Фика:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (7.25)$$

где D — коэффициент диффузии вещества, $\text{см}^2/\text{с}$.

Если предположить, что $\partial D/\partial x = 0$ (такое предположение вполне оправдано, в частности, при изучении самодиффузии, когда различиями в концентрации от точки к точке можно пренебречь), то уравнение (7.25) принимает более простой вид:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (7.26)$$

Входящий в уравнение (7.26) коэффициент диффузии (самодиффузии) D следующим образом зависит от абсолютной температуры T , при которой происходит диффузия (самодиффузия):

$$D = D_0 e^{-E/RT}, \quad (7.27)$$

где D_0 — постоянный коэффициент, не зависящий от температуры, который формально можно рассматривать как коэффициент диффузии при $T \rightarrow \infty$; R — газовая постоянная; E — энергия активации диффузии.

Вид решения уравнения (7.26) зависит от условий эксперимента (так называемых граничных условий). Для определения коэффициентов диффузии (самодиффузии) разработано большое число различных методов. Рассмотрим некоторые из них.

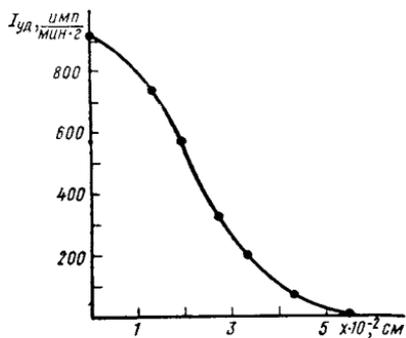


Рис. 82. График изменения активности ^{61}Cu от глубины проникновения радионуклида в монокристалл меди

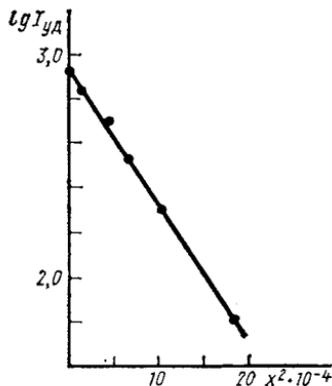


Рис. 83. График зависимости $\lg I_{уд}$ от x^2

Определение коэффициента самодиффузии в твердых веществах методом снятия слоев. При определении коэффициента самодиффузии* этим методом на диск или брусок вещества, самодиффузию нейтральных атомов или ионов в котором хотят исследовать, наносят слой того же вещества, содержащего радиоактивный индикатор (путем электролиза, выпариванием раствора или каким-либо иным способом). Образец в инертной атмосфере нагревают до температуры T , при которой хотят определить коэффициент самодиффузии, и выдерживают его при этой температуре (т. е. отжигают) в течение времени t , достаточного для проникновения радиоактивных атомов на заметное расстояние от поверхности образца. Так как диффузия на поверхности протекает с иной скоростью, чем в объеме, остывший до комнатной температуры образец обтачивают с краев и затем определяют концентрацию радиоактивных атомов на различной глубине образца. С этой целью на токарном станке, микротомом, электрохимически, растворением в кислоте или каким-либо иным путем снимают тонкие слои (толщиной от нескольких мкм до ~ 100 мкм) вещества и определяют их активность. Зная точную толщину каждого слоя, по результатам измерения активности находят зависимость концентрации диффундировавшего изотопа от расстояния. Реальная кривая изменения концентрации радиоактивного изотопа ^{61}Cu от глубины его проникновения в монокристалл меди, полученная при 1336 К и при длительности отжига $t = 4,1 \cdot 10^4$ с, показана на рис. 82.

Для экспериментов такого типа (диффузия в полубесконечный однородный слой) решение уравнения (7.26) имеет вид

$$C = \frac{C_0}{2 \sqrt{\pi Dt}} \exp(-x^2/4Dt), \quad (7.28)$$

* Обсуждаемый метод пригоден для определения как коэффициентов диффузии, так и самодиффузии. Для определенности речь далее будет идти об определении коэффициента самодиффузии.

где C — концентрация диффундирующего вещества на расстоянии x от поверхности; C_0 — начальная концентрация диффундирующего вещества; D — коэффициент диффузии; t — продолжительность диффузии.

Логарифмирование уравнения (7.28) дает

$$\lg C = \lg \frac{C_0}{2 \sqrt{\pi D t}} - \frac{\lg e}{4Dt} x^2, \quad (7.29)$$

или

$$\lg C = a - bx^2. \quad (7.30)$$

Концентрацию C можно заменить удельной активностью слоя $I_{\text{уд}}$. Следовательно, если представить опытные данные по зависимости $\lg I_{\text{уд}}$ от x^2 в виде графика, то должна получиться прямая линия (на рис. 83 показана полученная таким образом прямая для диффузии ^{64}Cu при 1336 К). Тангенс угла наклона этой прямой равен

$$\text{tg} \theta = \lg e / (4Dt) = 0,1086 / (Dt), \quad (7.31)$$

откуда

$$D = 0,1086 / (t \text{ tg} \theta). \quad (7.32)$$

Все значения, входящие в правую часть уравнения (7.32), известны, так как продолжительность самодиффузии задана условиями опыта, а $\text{tg} \theta$ можно найти из графика. Проводя аналогичные опыты с другими образцами при разных температурах, получают данные, позволяющие с помощью уравнения (7.27) найти температурную зависимость коэффициента самодиффузии и рассчитать энергию активации процесса.

Капиллярный метод определения коэффициентов диффузии (самодиффузии) в жидкостях. При определении коэффициентов диффузии (самодиффузии) этим методом вещество, содержащее известное количество радиоактивного индикатора I_0 , помещают в запаянный с одного конца капилляр. Если требуется, например, исследовать поведение иодид-иона, то таким веществом может быть раствор иодида натрия, меченного ^{131}I . Капилляр с раствором помещают в большой сосуд с чистой водой. (Если нужно определить коэффициент самодиффузии иодид-иона, то вместо чистой воды используют раствор нерадиоактивного иодида натрия той же концентрации, что и у радиоактивного раствора.) Весь сосуд термостатирован, а жидкость в нем интенсивно перемешивают. Внутренний диаметр капилляра должен быть так мал (как показано экспериментально, менее 0,9 мм), чтобы не происходило вымывания радиоактивного вещества из капилляра за счет перемешивания при скоростях вращения мешалки не выше 300—500 об/мин.

Через время t часть меченых иодид-ионов продиффундирует из капилляра в сосуд. Так как объем сосуда очень велик по сравнению с объемом капилляра, можно принять, что концентрация меченых иодид-ионов в сосуде во время всего процесса равна нулю. Решение уравнения диффузии (7.26) для данных граничных условий дает следующее выражение:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right], \quad (7.33)$$

где C — концентрация раствора в капилляре после диффузии; C_0 — начальная концентрация раствора в капилляре; D — коэффициент диффузии (самодиффузии), $\text{см}^2/\text{с}$; l — длина капилляра, см ; n — ряд целых чисел (0, 1, 2, 3 и т. д.). Концентрации растворов пропорциональны объемным удельным активностям, а так как объем капилляра постоянен, то можно записать, что $C/C_0 = I/I_0$, где I — активность раствора в капилляре после диффузии; I_0 — начальная активность.

Учитывая это и ограничиваясь первым членом ряда (7.33) при $n = 0$, что справедливо, если $Dt/l^2 > 0,2$ ($I/I_0 < 0,5$), имеем

$$\frac{I}{I_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp \left(- \frac{\pi^2 D t}{4l^2} \right). \quad (7.34)$$

Выполнив соответствующие преобразования

$$\lg \left(\frac{\pi^2}{8} \frac{I}{I_0} \right) = - (\lg e) \frac{\pi^2 D t}{4l^2} = - 1,071 \frac{D t}{l^2},$$

получаем формулу для определения D :

$$D = - \frac{\lg \left(\frac{\pi^2}{8} \frac{I}{I_0} \right) l^2}{1,071 t}. \quad (7.35)$$

При определении коэффициента диффузии (самодиффузии) капиллярным методом особое внимание следует обращать на склонность микроколичеств радиоактивных веществ в растворах к адсорбции и коллоидообразованию (см. гл. IV, § 2). Адсорбция и коллоидообразование могут играть особенно важную роль при изучении диффузии ионов переходных элементов, весьма склонных к гидролизу, поэтому нужно постоянно следить за неизменностью форм изучаемых соединений в растворе с течением времени и принимать меры для предотвращения адсорбции ионов стенками капилляра.

Пример 64. Капиллярным методом с помощью радиоактивного изотопа ^{22}Na определяли коэффициент самодиффузии иона Na^+ в растворе NaI концентрацией 2 моль/л. Длина капилляра $l = 2,0$ см. Начальная активность в капилляре $I_0 = 2 \cdot 10^3$ имп/мин. Активность раствора в капилляре I через $t = 20$ ч составила 456 имп/мин. Рассчитаем коэффициент самодиффузии иона Na^+ в данном растворе.

Так как в этом случае

$$I/I_0 = 456/2000 < 0,5,$$

то для расчета можно использовать формулу (7.35):

$$D = - \frac{\lg \left(\frac{9,86}{8} \frac{456}{2000} \right) l^2}{1,071 \cdot 20 \cdot 3600} = 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Отметим, что при исследовании самодиффузии иона Na^+ в растворе достаточно высокой концентрации (2 моль/л по NaI) явления адсорбции и коллоидообразования практически не играют роли.

В тех случаях, когда для определения коэффициента диффузии капиллярным методом трудно или невозможно приготовить исследуемое соединение с необходимой удельной активностью, можно использовать метод неизотопного индикатора. При этом должна существовать возможность приготовления меченого соединения с достаточно высокой удельной активностью, строение молекул которого было бы близко к строению молекул исследуемого вещества. Капиллярным методом, как это описано выше, находят коэффициент диффузии меченого вещества. Далее рассчитывают значение D_n , используя соотношение

$$D_m \eta_m \sqrt{M_m} = D_n \eta_n \sqrt{M_n}, \quad (7.36)$$

где D — коэффициент диффузии; η — вязкость раствора; M — молекулярная масса; индекс m соответствует меченому соединению; индекс n — немеченому. Следует отметить, что формула (7.36) справедлива только тогда, когда два вещества — меченое и немеченое — имеют сходное строение молекул.

Пример 65. Необходимо определить коэффициент диффузии гексахлорпарахлорола в среде гептана, причем в распоряжении экспериментатора отсутствует соединение с меткой по хлору, водороду или углероду и имеющее достаточно высокую удельную активность. Поэтому для исследования использовали гексахлорпарахлорол, содержащий микропримесь меченого соединения $\text{Cl}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CCl}_2^{131}\text{I}$. Результаты определений показали, что для меченого соединения $D_m = 5,15 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Найдем значение D_n для гексахлорпарахлорола.

При расчете учитываем, что присутствие микроколичеств меченого соединения не может изменить вязкость диффузионной среды, и $\eta_m = \eta_n$. После преобразования формулы (7.36) и подстановки численных значений находим, что

$$D_n = D_m \sqrt{\frac{M_m}{M_n}} = 5,15 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{404,5}{313}} = 5,85 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Зная коэффициент самодиффузии D иона в растворе, можно определить заряд иона z . Для сильно разбавленных растворов или в присутствии избытка посторонних ионов при 25° С величины D , см²/с, и z связаны между собой соотношением

$$z = 0,0257U/D, \quad (7.37)$$

где U — подвижность иона (т. е. скорость движения иона в сантиметрах в секунду при градиенте поля 1 В/см), которую можно найти экспериментально с помощью радионуклидов (см. § 9, 2 этой главы).

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Определение поверхности мелкодисперсных образцов имеет большое значение для расчета абсолютного количества вещества, адсорбированного поверхностью в тех или иных условиях, и для решения ряда других задач. Обычные методы определения поверхности осно-

ваны на измерении массы газа, жидкости или красителя, адсорбированной определенной порцией исследуемого вещества. Использование радионуклидов в этих случаях позволяет относительно просто измерить массу адсорбированного вещества и дает возможность расширить область исследований до малых и ультрамалых концентраций.

Следует обратить внимание на то, что при определении поверхности любыми адсорбционными методами конечный результат зависит от специфических свойств молекул адсорбата (их размеров, конфигурации и т. п.). Например, при адсорбции красителей определяемое значение поверхности почти всегда меньше, чем при определении по адсорбции газа, так как большие молекулы красителя не способны проникать в узкие поры. Кроме того, площадь, занимаемая одной какой-либо адсорбированной молекулой на поверхности адсорбента, зависит не только от свойств самой молекулы, но и от специфических свойств поверхности адсорбента. Для одной и той же молекулы различия площади при адсорбции на разных адсорбентах могут составлять 20—30% и более. Эти обстоятельства следует учитывать при обсуждении значений поверхности, полученных адсорбционными методами.

Другой метод определения поверхности с помощью радиоактивных индикаторов связан с использованием реакций изотопного или изоморфного обмена между твердым веществом и его насыщенным раствором (или паром), содержащим радиоактивную метку. Это так называемый *метод поверхностного обмена*. Впервые он был использован для определения поверхности осадков В. Г. Хлопиным и М. С. Меркуловой.

Рассмотрим основные особенности данного метода. Следует отметить, что приведенные ниже рассуждения вполне справедливы как для образцов, находящихся в собственном насыщенном растворе, так и в насыщенном паре. Но для определенности будем считать, что имеется насыщенный раствор исследуемого вещества. Для определения поверхности следует использовать хорошо стабилизированные полидисперсные образцы (со средним размером частиц 10^{-4} — 10^{-3} см и более) или монодисперсные образцы, что позволяет пренебречь процессами перекристаллизации. В этих случаях можно предположить, что в изотопном (изоморфном) обмене с раствором участвует практически только один поверхностный мономолекулярный слой частиц твердой фазы. Действительно, в твердых телах диффузия протекает, как правило, крайне медленно (для ионных кристаллов при комнатной температуре коэффициент диффузии принимает значения 10^{-16} — 10^{-18} см²/с и ниже) и поэтому проникновения радиоактивных атомов из поверхностного слоя в глубь твердых частиц практически не происходит. С течением времени устанавливается равновесное распределение радиоактивных атомов между поверхностным монослоем и раствором. Следует отметить, что время достижения такого равновесия обычно невелико (0,25—0,5 ч), что подтверждает правомочность пренебрежения диффузией в глубь частиц твердой фазы. Определив число радиоактивных атомов, перешедших из раствора в поверхностный слой

при равновесии, оказывается возможным найти массу вещества, составляющего поверхностный слой образца.

Выведем основное уравнение, используемое при определении поверхности методом изотопного поверхностного обмена. Допустим, что имеет место равномерное распределение радиоактивного изотопа между поверхностным слоем и раствором, соответствующее уравнению (3.12). При этом радиоактивный изотоп распределяется между поверхностным слоем образца и насыщенным раствором в таком же отношении, в каком находится общее число молекул, содержащихся на поверхности образца, к числу таких же молекул в насыщенном растворе. Так как регистрируемые активности раствора I_p и твердой фазы I_T пропорциональны числу радиоактивных атомов соответственно в растворе и в твердой фазе, можно записать:

$$N_T/N_p = I_T/I_p \text{ или } N_T = N_p (I_0 - I_p)/I_p, \quad (7.38)$$

где N_T и N_p — число молекул, содержащееся соответственно в поверхностном слое вещества и в насыщенном растворе; I_0 — общая регистрируемая активность в системе. Число молекул N_p можно вычислить, зная растворимость соединения при выбранной температуре опыта и объем раствора.

Уравнение (7.38) позволяет характеризовать поверхность через массу молекул, составляющих поверхностный слой 1 г образца (через так называемую относительную удельную поверхность $f_{\text{отн}}$, г/г). Если растворимость исследуемого вещества составляет s г/мл, объем раствора V мл, а масса образца m г, то

$$f_{\text{отн}} = \frac{sV(I_0 - I_p)}{mI_p}. \quad (7.39)$$

Переход от $f_{\text{отн}}$ к значению удельной поверхности S , выраженному в $\text{см}^2/\text{г}$, требует знания площади σ^2 , занимаемой одной молекулой в поверхностном слое. Допустим, что молекулярная масса исследуемого вещества равна M . В таком случае

$$f_{\text{отн}} = 6,02 \cdot 10^{23} \sigma^2 (f_{\text{отн}}/M). \quad (7.40)$$

Экспериментально точное значение площади σ^2 , занимаемой одной молекулой на поверхности, определить трудно. Обычно допускают, что молекула имеет форму куба с длиной ребра σ . Тогда площадь грани куба равна:

$$\sigma^2 = \left(\frac{M}{6,02 \cdot 10^{23} \rho} \right)^{2/3}, \quad (7.41)$$

где ρ — плотность вещества.

С учетом (7.39) и (7.41) соотношение (7.40) можно преобразовать к виду

$$S = \frac{8,45 \cdot 10^7 sV(I_0 - I_p)}{\rho^{2/3} m I_p M^{1/3}}. \quad (7.42)$$

Отметим, что истинную поверхность исследуемого образца удается найти лишь тогда, когда в изотопном обмене участвует весь поверх-

ностный мономолекулярный слой. В тех же случаях, когда в обмен принимают участие только отдельные активные участки поверхности, с помощью формулы (7.42) получают значение так называемой активной поверхности. Вывод о том, является ли найденная поверхность истинной или активной, можно сделать из сопоставления результатов определения поверхности, полученных разными методами (визуальным, адсорбционным, поверхностным обменом и т. д.).

Формула (7.41) обеспечивает вполне удовлетворительную точность оценки площади, занимаемой молекулой в поверхностном слое, для таких молекул, не содержащих цепочек атомов, как AgCl , BaSO_4 , CaCO_3 и т. п. Поэтому для таких соединений и значение поверхности, рассчитанное по формуле (7.42), обычно хорошо согласуется с результатами измерений той же поверхности другими методами. Для молекул, имеющих в своем составе длинные цепочки атомов (например, молекулы органических кислот жирного ряда и других аналогичных соединений), формула (7.41) неприменима.

Мы рассмотрели определение поверхности методом изотопного поверхностного обмена. Но работу можно проводить и методом изоморфного поверхностного обмена, используя такие меченые ионы, которые дают с противоположно заряженными ионами, входящими в состав решетки исследуемого образца, соединение, изоморфное соединению, составляющему исследуемый образец. В таком случае в формулы (7.38), (7.39) и (7.42) следует ввести коэффициент сокристаллизации D [см. уравнение (4.8)]. В результате формула (7.42), например, преобразуется к виду

$$S = \frac{8,45 \cdot 10^7 s V (I_0 - I_p)}{D \tau^{2/3} m I_p M^{1/3}} \quad (7.43)$$

Пример 66. Для определения поверхности осадка PbSO_4 взято 20 мл водной суспензии, содержащей 0,18 г твердой фазы. К суспензии добавлено 20 мл насыщенного при той же температуре раствора PbSO_4 , содержащего ^{226}Ra . Известно, что растворимость PbSO_4 при температуре опыта $2,69 \cdot 10^{-2}$ мг/мл; PbSO_4 и RaSO_4 — изоморфные соединения; коэффициент сокристаллизации равен 14; плотность твердого PbSO_4 составляет 6,2 г/см³. После установления равновесия в системе 81,1% введенного ^{226}Ra перешел на поверхность твердой фазы. Найдем удельную поверхность образца PbSO_4 .

Расчет будем вести по формуле (7.43), числитель и знаменатель правой части которой разделим на I_0 . Так как по условию $(I_0 - I_p)/I_0 = 0,811$, то, следовательно, $I_p/I_0 = 0,189$. Объем, приходящийся в суспензии на твердую фазу PbSO_4 , равен $0,18/6,2 = 0,03$ см³, и им можно пренебречь. Поэтому объем раствора равен $20 \div 20 = 40$ см³. Молекулярная масса PbSO_4 $M = 303,3$. Используя эти значения, а также учитывая, что $\rho = 6,2$ г/см³, $s = 2,69 \cdot 10^{-2}$ мг/мл = $2,69 \cdot 10^{-5}$ г/мл, $D = 14$, находим

$$S = \frac{8,45 \cdot 10^7 \cdot 2,69 \cdot 10^{-5} \cdot 40 \cdot 0,811}{14 \cdot 6,2^{2/3} \cdot 0,180 \cdot 0,189 \cdot 303,3^{1/3}} \approx 6,83 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Кратко остановимся на некоторых экспериментальных особенностях опытов по определению поверхности методом поверхностного обмена. Растворимость соединений, поверхность которых необходимо найти, обычно очень мала. Изменение же концентрации радиоактив-

ных атомов, добавленных в насыщенный раствор, может быть связано с адсорбцией микроколичеств радионуклида на поверхности пипеток при отборе проб. Вследствие этого в каждом случае необходимо контролировать долю активности, сорбированной на стенках посуды.

Как уже говорилось, используемые образцы должны быть по возможности стабилизированными, т. е. в них при определении поверхности не должны протекать процессы перекристаллизации. Если все измерения активности привести к одному моменту времени, то для стабилизированных образцов график изменения объемной активности раствора во времени будет иметь вид, показанный на рис. 84 (кривая *a*). Как видно из рисунка, через некоторое время после начала опыта наступает

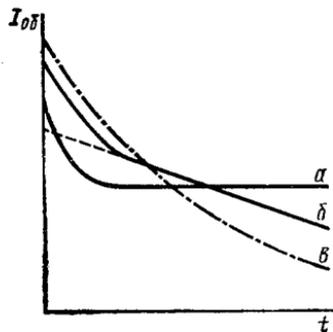


Рис. 84. График изменения объемной активности раствора во времени при определении поверхности стабилизированного (*a*) и нестабилизированных (*b* и *в*) осадков

равновесие, характеризующееся постоянством объемной активности раствора. Если горизонтального участка на графике нет (кривые *b* и *в*), то это говорит или о наличии перекристаллизации, или о низком кристаллическом совершенстве частиц образца, приводящем к высокому коэффициенту самодиффузии (диффузии) в твердой фазе. Если оказалось, что получена экспериментальная кривая типа кривой *б*, участок которой, отвечающий большим временам контакта образца с раствором, можно аппроксимировать прямой, то ориентировочные сведения о поверхности можно получить следующим образом. Линейный участок кривой *б* экстраполируют до пересечения с осью ординат. Точка пересечения дает объемную активность раствора, которая формально соответствует равновесию поверхностного обмена.

Пример 67. Для определения удельной поверхности 12,5 г тонкоизмельченных кристаллов иода поместили в 250 мл насыщенного при 25°C раствора меченого иода в воде с объемной активностью $I_{об} = 2800$ имп/(с·мл). Суспензию термостатировали и перемешивали магнитной мешалкой, периодически отбирая пробы раствора объемом по 0,5 мл каждая и определяя объемную активность раствора (не содержащего частиц твердой фазы). При этом были получены следующие результаты:

Время с момента начала опыта <i>t</i> , мин	0	5	10	15	20	25	35	45	55	75	95
Объемная активность раствора $I_{об}$ (без фона)	2800	2500	2300	2125	2020	1920	1850	1810	1765	1687	1600

По результатам эксперимента определим удельную поверхность взятых кристаллов, учитывая, что растворимость иода в воде при 25°C составляет 0,3395 мг/мл, а плотность кристаллов иода $\rho = 4,94$ г/см³.

Построим сначала график изменения объемной активности раствора со временем (рис. 85). Из графика следует, что равновесие между раствором и осадком за время эксперимента не достигается, но при временах $t > 35$ мин зависимость объемной активности раствора от времени можно аппроксимировать прямой

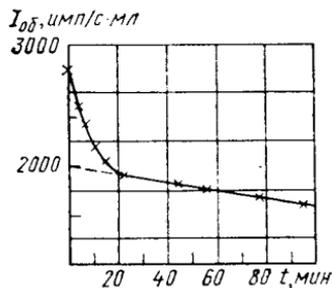


Рис. 85. Изменение объемной активности раствора $I_{об}$ во времени при определении поверхности иода

(это в данном случае связано с тем, что диффузия иода-131 в объем кристаллов протекает с малой скоростью). Экстраполируя линейный участок кривой до пересечения с осью ординат, находим объемную активность раствора, отвечающую равновесию поверхностного обмена $I_p = 2000$ имп/(с·мл). Уменьшение активности раствора от 2800 до 2000 имп/(с·мл), происходящее за первые 20—30 мин опыта, связано с поверхностным изотопным обменом радиоактивным иодом между раствором и кристаллами; дальнейшее падение активности раствора обусловлено диффузией радиоактивного иода в глубь кристаллов. Учитывая, что объем отобранных проб невелик (около 2% первоначального объема раствора), можно считать объем раствора в ходе всего эксперимента постоянным и равным 250 мл. Для иода $M = 262,2$ и в соответствии с уравнением (7.42) получаем

$$S = \frac{8,45 \cdot 10^{-7} \cdot 0,3395 \cdot 10^{-3} \cdot 250 (2800 - 2000)}{(4,94)^{2,3} \cdot 12,5 \cdot 2000 (262,2)^{1/3}} \approx \approx 1,24 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г} = 1,24 \text{ м}^2/\text{г}.$$

§ 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТА МЕЖДУ ДВУМЯ ФАЗАМИ

1. Общие положения

Возможность определения малых количеств вещества позволяет широко использовать радиоактивные индикаторы для изучения распределения того или иного микрокомпонента между двумя фазами. Роль таких фаз могут, в частности, играть: а) две несмешивающиеся жидкости; б) ионообменная смола (ионит) и раствор; в) кристаллы твердой фазы и раствор; г) газ (пар) и раствор; д) газ (пар) и твердая фаза. Обозначим фазы, между которыми происходит распределение микрокомпонента, как фаза 1 и фаза 2. Равновесное распределение микрокомпонента между фазами 1 и 2 подчиняется формуле (5.3). На практике из-за трудностей определения термодинамических активностей пользуются, как уже говорилось в гл. V, формулой (5.4), которая связывает коэффициент распределения K_p с отношением концентраций микрокомпонента C_1 и C_2 в обеих фазах. В тех случаях, когда микрокомпонент содержит радиоактивный индикатор, объемные активности фаз пропорциональны концентрациям в них меченого микрокомпонента. Поэтому формулу (5.4) можно преобразовать к виду

$$K_p = \frac{I_{об,1}}{I_{об,2}} = \frac{I_1}{V_1} : \frac{I_2}{V_2} = \frac{I_1 V_2}{I_2 V_1}, \quad (7.44)$$

где $I_{об,1}$ и $I_{об,2}$ — объемные активности фаз; I_1 — активность вещества фазы 1 объемом V_1 ; I_2 — активность вещества фазы 2 объемом V_2 .

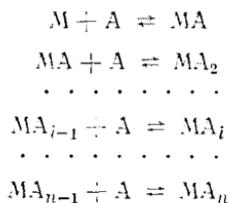
Применяя радиоактивные индикаторы, можно быстро и достаточно точно определять содержание микрокомпонента в разных фазах в присутствии посторонних соединений. Это, в частности, дает возможность изучать поведение микрокомпонента в растворах, имеющих постоянную ионную силу. Благодаря тому, что радиоактивные индикаторы позволяют определять малые и ультрамалые количества веществ, становится возможным изучение коэффициентов распределения в широком интервале изменения концентрации распределяющегося вещества. Поэтому с использованием радиоактивных индикаторов удастся решать различные задачи, касающиеся разделения и концентрирования веществ при помощи экстракции (см. гл. V, § 2), ионного обмена (гл. V, § 3), а также следить за поведением микрокомпонентов при соосаждении и сокристаллизации (гл. IV, § 2, 4).

Изучая распределение микрокомпонента в двухфазных системах, можно решать и целый ряд теоретических проблем. Так, исследование распределения радиоактивного индикатора между ионообменными смолами (ионитами) и раствором в ряде случаев позволяет высчитать состав и определить устойчивость комплексных ионов. Кроме того, наблюдая за поведением радиоактивных атомов в хроматографических процессах, иногда удается установить химическую природу этих атомов. Наконец, исследование соосаждения микрокомпонента с различными носителями дало возможность определить валентные состояния ряда тяжелых трансурановых элементов.

2. Определение состава и констант образования комплексов

Знание состава и свойств комплексов (нейтральных частиц или ионов) важно для решения практических задач (таких, как нахождение оптимальных условий разделения при ионном обмене, экстракции и др.) и для теории комплексообразования (изучение характера химических связей в комплексных соединениях, определение координационных чисел и т. д.).

Напомним некоторые основные соотношения, с помощью которых можно количественно описать поведение комплексного иона (соединения) MA_n в растворе. Условимся, что в формуле MA_n M — катион элемента — комплекссообразователя, имеющего максимальное координационное число, равное n ; A — анион комплексообразующего агента (лиганда), координационное число которого равно единице. Если $n > 1$, то в растворе может образоваться несколько комплексов (заряды ионов для простоты опущены):



Для каждого уравнения этой схемы можно записать, что

$$K_{\text{обр}, i} = \frac{[MA_i]}{[MA_{i-1}][A]}, \quad (7.45)$$

где $K_{\text{обр}, i}$ — константа образования (константа устойчивости) комплекса MA_i ; в квадратных скобках указаны молярные концентрации соответствующих компонентов при равновесии. Отметим, что константы, рассчитываемые по уравнению типа (7.45), принято называть *концентрационными* или кажущимися в отличие от истинных констант, для нахождения которых нужно знать термодинамические активности компонентов, участвующих в данном равновесии. Так как значения коэффициентов термодинамической активности связаны с ионной силой раствора [уравнение (7.20)], то и константы образования, рассчитываемые по уравнению (7.45), также зависят от ионной силы раствора. Поэтому все измерения при определении констант образования следует проводить при фиксированной ионной силе (см. с. 214). В качестве индифферентных электролитов часто используют соли хлорной кислоты ($KClO_4$, $NaClO_4$), так как способность ClO_4^- -иона к комплексообразованию сравнительно мала.

Для характеристики прочности комплексов часто используют величину, обратную константе образования, — *константу нестойкости* $K_{н, i}$:

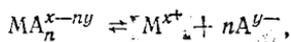
$$K_{н, i} = 1/K_{\text{обр}, i}. \quad (7.46)$$

Таким образом, определив константу образования, можно найти и константу нестойкости. Поэтому в дальнейшем для определенности будем говорить только о константах образования.

Прямой путь определения констант образования заключается в одновременном нахождении концентраций всех ионных и нейтральных форм, содержащихся в равновесном растворе комплекса, однако на практике осуществить этот путь сложно. Поэтому приходится прибегать к косвенным методам нахождения констант образования. В частности, определение констант образования можно провести, изучая распределение ионов комплексообразующего элемента M , меченного радиоактивным изотопом, между катионитом и раствором в отсутствие и в присутствии ионов выбранного лиганда A в растворе.

Рассмотрим порядок определения константы образования в том простейшем случае, когда в растворе образуется только один комплекс состава MA_n , и этот комплекс не принимает участия в ионном обмене (так называемый метод Шуберта). Если x — заряд катиона, а y — заряд аниона, то заряд комплекса равен $x - ny$, и комплекс можно обозначить как MA_n^{x-ny} .

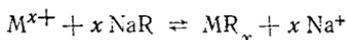
Диссоциация комплекса MA_n^{x-ny} в растворе происходит следующим образом:



и выражение для константы образования комплекса имеет вид

$$K_{\text{обp}} = \frac{[\text{MA}_n^{x-ny}]}{[\text{M}^{x+}][\text{A}^{y-}]^n} \quad (7.47)$$

Допустим, что для определения константы образования использован катионит в натриевой форме (NaR). В ионном обмене с катионитом могут участвовать только ионы M^{x+} . Схема обратимой реакции ионного обмена в отсутствие в растворе лиганда А может быть записана так:



Вспользуемся понятием коэффициента распределения (см. гл. V, § 1). Для элемента М в отсутствие комплексобразующего агента коэффициент распределения $K_{\text{p},0}$ равен

$$K_{\text{p},0} = \frac{[\text{MR}_x]}{[\text{M}^{x+}]}, \quad (7.48)$$

где $[\text{MR}_x]$ — концентрация элемента М в твердой фазе; $[\text{M}^{x+}]$ — концентрация ионов в растворе. В случае, когда в раствор добавлен соответствующий лиганд А, концентрация элемента М в растворе складывается из концентрации ионов M^{x+} и частиц комплекса MA_n^{x-ny} . Поэтому формула для расчета коэффициента распределения K_{p} будет иметь вид

$$K_{\text{p}} = \frac{[\text{MR}_x]}{[\text{M}^{x+}] + [\text{MA}_n^{x-ny}]} \quad (7.49)$$

Формулу (7.49) можно переписать следующим образом:

$$\frac{1}{K_{\text{p}}} = \frac{[\text{M}^{x+}]}{[\text{MR}_x]} + \frac{[\text{MA}_n^{x-ny}]}{[\text{MR}_x]} \quad (7.50)$$

Учитывая (7.48), преобразуем равенство (7.50) к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_{\text{p}}} &= \frac{1}{K_{\text{p},0}} + \frac{[\text{MA}_n^{x-ny}]}{[\text{MR}_x]}; \\ [\text{MA}_n^{x-ny}] &= [\text{MR}_x](1/K_{\text{p}} - 1/K_{\text{p},0}). \end{aligned} \quad (7.51)$$

Подставляя значение $[\text{MA}_n^{x-ny}]$, найденное по уравнению (7.51), в (7.47), находим

$$K_{\text{обp}} = \frac{[\text{MR}_x](1/K_{\text{p}} - 1/K_{\text{p},0})}{[\text{M}^{x+}][\text{A}^{y-}]^n} \quad (7.52)$$

Умножив числитель правой части уравнения (7.52) на $K_{\text{p},0}$, а знаменатель — на дробь $[\text{MR}_x] \cdot [\text{M}^{x+}]$, также равную, согласно (7.48), $K_{\text{p},0}$, после сокращения имеем

$$K_{\text{обp}} = \frac{(1/K_{\text{p}} - 1/K_{\text{p},0}) K_{\text{p},0}}{[\text{A}^{y-}]^n} = \frac{(K_{\text{p},0}/K_{\text{p}}) - 1}{[\text{A}^{y-}]^n} \quad (7.53)$$

Логарифмируя уравнение (7.53), получим

$$\lg \left(\frac{K_{p,0}}{K_p} - 1 \right) = \lg K_{\text{обp}} + n \lg [A^{y-}]. \quad (7.54)$$

Таким образом, если экспериментальные данные представить в виде графика в координатах $\lg [(K_{p,0}/K_p) - 1]$, $\lg [A^{y-}]$, то должна получиться прямая линия, тангенс угла наклона которой равен n , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, $\lg K_{\text{обp}}$.

Использование радиоактивных индикаторов значительно упрощает нахождение значений $K_{p,0}$ и K_p , так как масса меченого элемента M , добавляемого в раствор, обычно очень мала (концентрация раствора 10^{-4} — 10^{-3} моль/л), и поэтому можно пренебречь изменением концентрации введенного лиганда A в растворе за счет образования комплекса MA_n . Это дает основание принять, что концентрация $[A^{y-}]$ в равновесном растворе практически равна концентрации добавляемого в раствор комплексообразующего агента.

Как уже говорилось в гл. V, на практике вместо коэффициентов распределения, определяемых выражениями (7.48) или (7.49), используются коэффициентами распределения, рассчитываемыми по уравнению (5.45). Эти коэффициенты различаются между собой на постоянный множитель, что неважно при последующей обработке результатов. Значение коэффициента распределения (K_p или $K_{p,0}$) находят следующим образом. Обычно определяют объемную активность раствора до (I_n) и после (I_p) введения в него смолы. В таком случае начальная активность, введенная в исходный раствор объемом V мл, будет равна $I_n' = I_n V$. Допустим, что при равновесии эта активность распределилась так, что в растворе осталась активность $I_p' = I_p V$, а на $m_{\text{ТВ}}$ г смолы перешла активность $I_n - I_p$. Тогда значение K_p можно записать в виде

$$K_p = \frac{(I_n' - I_p') V}{I_p' m_{\text{ТВ}}} \quad (7.55)$$

или

$$K_p = \frac{(I_n - I_p) V}{I_p m_{\text{ТВ}}} \quad (7.56)$$

Этой формулой можно пользоваться и для расчета $K_{p,0}$, т. е.

$$K_{p,0} = \frac{(I_{n,0} - I_{p,0}) V}{I_{p,0} m_{\text{ТВ}}} \quad (7.57)$$

где $I_{n,0}$ — активность 1 мл раствора до, а $I_{p,0}$ — после введения смолы.

Экспериментальную работу по определению константы образования какого-либо комплекса обычно проводят таким образом, что масса смолы $m_{\text{ТВ}}$ и объем раствора V поддерживаются в ходе всех опытов постоянными. Поэтому оказывается возможным выразить отношение коэффициентов распределения $K_{p,0}/K_p$ уравнением

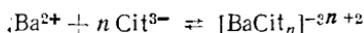
$$\frac{K_{p,0}}{K_p} = \frac{(I_{n,0} - I_{p,0})/I_{p,0}}{(I_n - I_p)/I_p} = \frac{(I_{n,0} - I_{p,0})I_p}{(I_n - I_p)I_{p,0}} \quad (7.58)$$

С учетом (7.58) формула (7.54) для определения $K_{обр}$ преобразуется к виду

$$\lg \left[\frac{(I_{n,0} - I_{p,0})I_p}{(I_n - I_p)I_{p,0}} - 1 \right] = \lg K_{обр} + n \lg [A]. \quad (7.59)$$

Следует отметить, что во многих случаях при определении K_p и $K_{p,0}$ используется один и тот же исходный радиоактивный раствор, т. е. $I_{n,0} = I_n = \text{const}$.

Пример 68. На основе анализа литературных данных по составу комплексов щелочноземельных элементов можно предположить, что ион Ba^{2+} образует с цитрат-ионом Cit^{3-} при pH 8 только один комплекс состава $[BaCit_n]^{-3n+2}$:



Для определения состава (значения n) и константы образования этого комплекса использованы 10^{-4} моль/л растворы $BaCl_2$, содержащие радиоактивный индикатор ^{133}Ba и различное количество пирата калия K_3Cit . В растворы в качестве индифферентного электролита добавляли $KClO_4$, с помощью которого поддерживали постоянную ионную силу, равную 1,0. Для создания в растворах pH 8 к ним приливали водный раствор NH_3 . При pH 8 используемый лиганд находится в растворе в форме иона Cit^{3-} . Все опыты проводили при 25°C. В каждом опыте в 50 мл раствора вносили по 25 мг смолы КУ-2 в натриевой форме и наблюдали распределение ^{133}Ba между смолой и раствором. Полученные в ходе экспериментов результаты приведены в колонках 2, 4 и 5 табл. 15 (все измерения активностей проводили в идентичных условиях). Найдем из этих данных значения n и $K_{обр}$ комплекса.

Для решения поставленной задачи следует построить график в координатах $\lg [(K_{p,0}/K_p) - 1]$, $\lg [Cit^{3-}]$. Результаты расчета величин, необходимых для построения такого графика, даны в табл. 15. Приведем некоторые пояснения к таблице. Значения объемной активности исходных ($I_{n,0}$ или I_n) и равновесных ($I_{p,0}$ или I_p) растворов известны из эксперимента и даны в колонках 4 и 5 таблицы. В колонке 6 записаны найденные расчетом разности $I_{n,0} - I_{p,0}$ или $I_n - I_p$. Так как массы смолы и раствора во всех опытах были постоянными, для вычис-

Таблица 15. Исходные данные и рассчитанные из них значения величин, необходимых для определения состава и $K_{обр}$ комплекса

№ опыта	Концентрация комплексобразующий агент $[Cit^{3-}]$, моль/л	$\lg [Cit^{3-}]$	Объемная активность, имп/(мин·моль)		Значения величин $I_{n,0} - I_{p,0}$ или $I_n - I_p$	$(I_n - I_p)/I_p$	$K_{p,0}/K_p$	$\frac{K_{p,0}}{K_p} - 1$	$\lg \left(\frac{K_{p,0}}{K_p} - 1 \right)$
			исходная $I_{n,0}$ или I_n	равновесная $I_{p,0}$ или I_p					
1	0	—	7500	1389	6112	—	—	—	—
2	$5 \cdot 10^{-3}$	-2,301	8000	4000	4000	1,0	4,40	3,40	0,532
3	$1 \cdot 10^{-2}$	-2,000	9000	5732	3268	0,57	7,72	6,72	0,827
4	$2 \cdot 10^{-2}$	-1,699	6000	4598	1402	0,305	14,4	13,4	1,127
5	$3 \cdot 10^{-2}$	-1,523	7000	5809	1191	0,205	21,5	20,5	1,312
6	$5 \cdot 10^{-2}$	-1,301	8500	7522	978	0,130	33,8	32,8	1,516

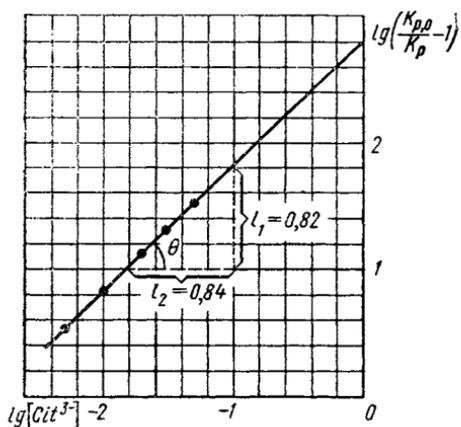


Рис. 86. График для определения состава и константы образования комплекса $[\text{BaCit}_n]^{-3n+2}$

Следовательно, $n = 1$, и, таким образом, в растворе образуется комплекс состава $[\text{BaCit}]^-$. Отрезок, отсекаемый графиком на оси ординат, равен 2,82. Согласно уравнению (7.54) имеем

$$\lg K_{\text{обр}} = 2,82 \quad \text{и} \quad K_{\text{обр}} = 661.$$

Описанным выше методом Шуберта обычно определяют константы образования комплексов состава 1:1. В более сложных случаях, когда в растворе образуется несколько комплексов (например, состава MA , MA_2 , MA_3 и т. д.), метод Шуберта непригоден и следует применять другие методы: метод Фронеуса, метод Парамоновой и т. д. Принципы использования радиоактивных индикаторов для отыскания коэффициентов распределения в этих методах те же, что и в методе Шуберта. Более сложными являются методики обработки результатов, которые подробно описаны в специальных руководствах и нами здесь не рассматриваются.

3. Установление химической природы атомов и изучение химических свойств элементов методами распределения

Использование методов распределения для установления химической природы атомов и изучения их химических свойств нашло применение в основном для тех радиоактивных элементов, которое трудно или принципиально невозможно получить в количествах, достаточных для гравиметрического определения (прометий, франций, радон, тяжелые трансурановые элементы). Рассмотрим некоторые характерные примеры.

Определение химической природы элемента № 101 — менделевия (Md) впервые проводилось в условиях, когда в распоряжении исследова-

ления отношения $K_{p,0}/K_p$ нужно далее найти значение дроби $(I_{n,0} - I_{p,0})/I_{p,0}$, которое оказывается равным

$$\frac{(I_{n,0} - I_{p,0})}{I_{p,0}} = 6112/1389 = 4,4,$$

и значения отношений $(I_n - I_p)/I_p$, приведенные в колонке 7. В колонке 8 указаны рассчитанные по формуле (7.58) отношения $K_{p,0}/K_p$. Смысл последующих операций ясен из рассмотрения колонок 9 и 10 таблицы.

Используя значения, приведенные в колонках 3 и 10, строим график (рис. 86). Так как построенный график представляет собой прямую линию, можно сделать вывод, что в растворе действительно образуется только один комплекс. Состав комплекса находим следующим образом. Для прямой, приведенной на рис. 86, тангенс угла наклона равен

$$\text{tg } \theta = l_1/l_2 = 0,82/0,84 \approx 1.$$

дователей имелось лишь считанное число атомов нового элемента. В растворе, содержащем новый элемент, одновременно присутствовали микроколичества других актиноидов: эйнштейния (№ 99) и фермия (№ 100), химическая природа которых к моменту проведения опыта по идентификации элемента № 101 была уже установлена. Для идентификации нового элемента исходный раствор подавали на колонку с катионитом, и далее радиоактивные атомы, поглощенные смолой, вымывали из колонки подходящим раствором органических солей аммония. Присутствие атомов нового элемента в элюате можно было обнаружить с помощью радиометрической аппаратуры.

Атомы нового элемента появлялись в первых каплях элюата до начала вымывания с колонки фермия и эйнштейния. Проводилось сравнение полученных хроматографических кривых с аналогичными кривыми для гольмия и эрбия из семейства лантаноидов, которые являются аналогами эйнштейния и фермия соответственно, а также для следующего за эрбием в таблице Менделеева тулия. Оказалось, что пики на хроматограмме для лантаноидов следуют в порядке Тм—Er—Ho (рис. 87). Это позволило сделать вывод, что новый элемент по своим химическим свойствам аналогичен соседним актиноидам, а порядковый номер нового элемента, вероятно, на единицу выше, чем у фермия, и, следовательно, равен 101.

Последующая работа по изучению химических свойств менделевия была направлена, в частности на выяснение возможных степеней окисления этого актиноида в растворе. Из теоретического анализа энергий, отвечающих различным электронным конфигурациям менделевия, можно было сделать предварительный вывод о возможности существования иона Md^{+} . Для экспериментальной проверки этого предположения Н. Б. Михеев с сотрудниками изучил сокристаллизацию микроколичеств менделевия с хлоридами натрия и калия из водно-спиртовых растворов, содержащих в качестве восстановителя ионы Yb^{2+} .

Оказалось, что распределение менделевия между раствором и твердой фазой протекало в соответствии с уравнением (4.8), справедливым при гомогенном распределении микрокомпонента по объему осадка. При этом коэффициенты сокристаллизации менделевия с $NaCl$ и KCl не изменялись при варьировании в широких пределах содержания в растворе ионов Yb^{2+} и анионов Cl^{-} . На этом основании был сделан вывод, что в изученной системе имеет место изоморфная сокристаллизация, т. е. формы сокристаллизующихся компонентов (хлорида менделевия и хлоридов щелочных металлов) одинаковы.

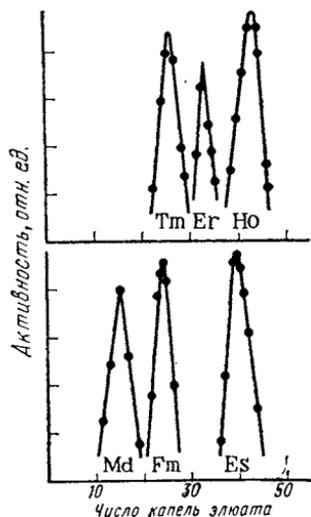


Рис. 87. Кривые хроматографического разделения актиноидов Md, Fm и Es и соответствующих им элементов в семействе лантаноидов (Тм, Er и Ho)

Таким образом, результаты экспериментов показали возможность существования иона Md^{+} в растворе.

Другой пример использования метода распределения дает химия франция — элемента, наиболее долгоживущий изотоп которого ^{212}Fr имеет период полураспада всего 19,3 мин. Изучая соосаждение микроколичеств франция, цезия и рубидия с солями калия $KClO_4$ и K_2PtCl_6 , удалось установить, что из всех щелочных металлов франций обладает наибольшей склонностью к соосаждению с этими солями. Так как для изоморфных солей склонность к соосаждению тем выше, чем ниже растворимость, то из проведенных экспериментов следует, что $FrClO_4$ и Fr_2PtCl_6 имеют наименьшую (по сравнению с аналогичными солями других щелочных металлов) растворимость в воде.

Наконец, еще одним ярким примером использования метода распределения для изучения химических свойств элемента может служить исследование клатратных соединений (иначе называемых соединениями включения) радона, выполненное Б. А. Никитиным. Им было изучено, например, распределение микроколичеств радона между паровой и твердой фазами такого клатратного соединения, как кристаллогидрат сернистого газа состава $SO_2 \cdot 6H_2O$. Проведенные Никитиным опыты показали, что распределение радона при постоянной температуре между паровой и твердой фазами подчиняется общему уравнению распределения микрокомпонента в гетерогенных системах, т. е. описывается формулой (5.4) или эквивалентной ей формулой (7.44). При этом одно и то же значение коэффициента распределения было получено как в опытах «сверху», когда весь радон первоначально находился в паровой фазе, так и в опытах «снизу», когда исходный радон целиком содержался в кристаллах твердой фазы. Из полученных результатов Никитин сделал вывод, что радон образует с водой кристаллогидрат постоянного состава. Последующие исследования показали, что состав кристаллогидрата отвечает формуле $Rn \cdot 6H_2O$. Аналогичным путем было установлено существование клатратных соединений радона с фенолом $Rn \cdot 3C_6H_5OH$ и с парахлорфенолом $Rn \cdot 3ClC_6H_4OH$.

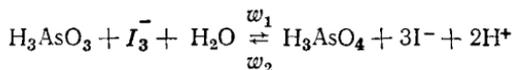
§ 7. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

1. Определение констант скоростей обратимых реакций при равновесии

Согласно представлениям химической кинетики, константа скорости любой реакции одна и та же как в условиях, далеких от равновесия в реагирующей смеси, так и при равновесии. Определение константы скорости прямой и обратной реакции в условиях, далеких от равновесия, возможно без применения меченых атомов, и такие опыты проводились задолго до использования метода меченых атомов. Однако неизотопными методами невозможно проконтролировать скорости прямой и обратной реакции при равновесии, и поэтому долгое время упомянутое представление о равенстве констант скоростей одной и той же реакции в равновесных и неравновесных условиях оставалось

чисто гипотетическим. Экспериментально проверить и подтвердить эту гипотезу смогли только с помощью радиоактивных индикаторов.

Рассмотрим в качестве примера определение константы скорости k обратной реакции в системе



где ω_1 — скорость прямой; ω_2 — скорость обратной реакции.

Для успешного проведения опытов по изучению скорости какой-либо реакции любым методом, в том числе и методом радиоактивных индикаторов, необходимо, чтобы существовал путь разделения форм, участвующих в равновесии. В данном случае нужно уметь разделять мышьяковую и мышьяковистую кислоты. Это возможно осуществить следующим образом. Для «замораживания» равновесия к пробе исследуемого раствора следует прилить воду и избыток аммиака, а затем осадить ион AsO_4^{3-} в виде магнийаммонийарсената.

В кинетических опытах, далеких от равновесия и выполненных без использования радиоактивных индикаторов, измеряли массу выпадающего в каждом случае осадка и далее рассчитывали концентрацию H_3AsO_4 в растворе.

Опыты при равновесии проводили с использованием радиоактивного изотопа ^{76}As , измеряя в одинаковых условиях активности осадков. Предварительно было установлено, что в отсутствие иодид-ионов изотопный обмен атомами ^{76}As между H_3AsO_3 и H_3AsO_4 не идет. Если же к равновесной смеси H_3AsO_3 и H_3AsO_4 , находящейся в растворе, добавлены иодид-ионы, то немедленно начинается изотопный обмен. Таким образом, изучая кинетику изотопного обмена ^{76}As в присутствии иодид-ионов, можно получить сведения о кинетике написанной выше окислительно-восстановительной реакции.

Работа, проведенная неизотопными методами в условиях, далеких от равновесия, показала, что скорость восстановления H_3AsO_4 подчиняется уравнению

$$\omega_2 = k [\text{H}_3\text{AsO}_4] [\text{I}^-] [\text{H}^+]. \quad (7.60)$$

Значение k , определенное при неравновесных условиях, оказалось равно $0,057 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$.

В опытах при равновесии, выполненных с использованием радиоактивного индикатора ^{76}As , брались растворы, содержащие стехиометрическую смесь компонентов. В некоторый момент времени в раствор добавляли микроколичества $\text{H}_3^{76}\text{AsO}_3$, и смесь интенсивно перемешивали для равномерного распределения активности по всему объему раствора. Определяли скорость появления активности в мышьяковой кислоте H_3AsO_4 . Было показано, что скорость этого процесса подчиняется обычным уравнениям кинетики гомогенного изотопного обмена (3.24)—(3.27). Используя уравнение (3.25), можно записать, что скорость увеличения активности в H_3AsO_4 (т. е. скорость образования H_3AsO_4 из H_3AsO_3) при равновесии равна

$$\omega_1 = \frac{\ln 2 [\text{H}_3\text{AsO}_3] [\text{H}_3\text{AsO}_4]}{\tau_{1/2} \{[\text{H}_3\text{AsO}_3] + [\text{H}_3\text{AsO}_4]\}}, \quad (7.61)$$

где $\tau_{1/2}$ — период полубмена (гл. III, § 3).

При наступлении в системе равновесия $\omega_1 = \omega_2$. Приравняв скорости реакции, определяемые по уравнениям (7.60) и (7.61), получаем выражение для расчета k при равновесии:

$$k = \frac{\ln 2 [\text{H}_3\text{AsO}_3]}{\tau_{1/2} \{[\text{H}_3\text{AsO}_3] + [\text{H}_3\text{AsO}_4]\} [\text{H}^+] [\text{I}^-]}. \quad (7.62)$$

Так как концентрации реагирующих веществ известны (они были заданы при приготовлении реакционной смеси), задача нахождения k сводится к определению $\tau_{1/2}$. Определив $\tau_{1/2}$ так, как показано в примере 30, нашли, что $k = 0,06\text{—}0,08 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$. Это значение константы скорости, найденное при равновесии, удовлетворительно согласуется со значением k , найденным в неравновесных условиях, $[0,057 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})]$.

Следует отметить, что подобным же образом можно изучать и кинетику других обратимых гомогенных и гетерогенных процессов. Например, изучая изотопный обмен в системе жидкость — жидкость, можно определять коэффициент массопередачи или самодиффузии.

2. Изучение кинетики реакций газов с твердыми веществами

Исследования кинетики реакций газ — твердое тело крайне важно для решения многих производственных задач (определение оптимальных условий вскрытия руд, разделение смесей элементов и др.). Обычные методы анализа проб газа, контактирующего с твердым телом, трудоемки и не всегда допускают непрерывную автоматическую запись результатов анализа. Использование газов, меченных радиоактивными атомами, существенно упрощает решение этой проблемы. Рассмотрим конкретный пример.

Допустим, нужно определить температуру начала реакции хлора с металлическим кобальтом в условиях, когда хлор присутствует в газовой фазе в смеси с кислородом. Для проведения опытов использован прибор, схема которого показана на рис. 88. Предварительно в прибор помещают лодочку 3 с порцией исследуемого металла и через кран 7 наполняют прибор смесью хлора и кислорода заданного состава. Введенный хлор содержит в качестве метки радиоактивный ^{36}Cl . С помощью детектора излучения 9, которым в данном случае служит торцовый счетчик Гейгера—Мюллера, определяют активность газовой фазы при разных температурах. При температурах от комнатной до начала реакции активность газовой фазы остается постоянной (рис. 89), а после начала реакции — падает. Уменьшение активности связано с тем, что продукт реакции CoCl_2 имеет значительно более низкое давление пара, чем хлор, и практически не переходит в газовую фазу. Экстраполируя прямолинейные участки графика *a* и *b* до их пересечения, можно найти температуру начала реакции $t_{\text{н}}$.

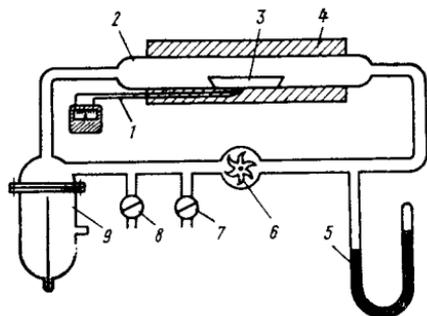


Рис. 88. Схема прибора для изучения кинетики реакций хлорирования: 1 — термопара с пирометром; 2 — реакционная трубка; 3 — лодочка с веществом; 4 — печь; 5 — манометр; 6 — циркуляционный насос из фторопласта-4 (тефлона); 7 — кран для пуска газа в систему; 8 — кран для откачивания газов из системы; 9 — детектор излучения

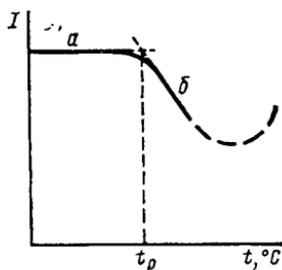


Рис. 89. График изменения регистрируемой активности газовой фазы I с температурой при хлорировании кобальта меченым хлором: а — до начала реакции; б — после начала реакции

Отметим, что если бы образующийся хлорид при какой-либо температуре начинал разлагаться, давая летучие хлорсодержащие соединения (или элементарный хлор), то на графике можно было бы отметить подъем, соответствующий росту активности газовой фазы (пунктирная кривая на рис. 89). Таким путем удастся определять температуры начала разложения различных веществ.

Описанным методом были, в частности, изучены реакции хлорирования оксидов урана, циркония и ряда других элементов. Аналогичным способом можно исследовать взаимодействие H_2S , меченного радиоактивной серой-35, с сульфидами, оксидами, металлами; взаимодействие CO_2 , меченного ^{14}C , с оксидами и гидроксидами и другие реакции.

3. Кинетический изотопный метод

Для изучения последовательности превращений, а также скоростей образования и расходования промежуточных продуктов сложных химических реакций важное значение имеет кинетический изотопный метод, предложенный М. Б. Нейманом. Рассмотрим в качестве примера следующий ряд реакций, в результате которых из исходного вещества А образуется конечное вещество D:



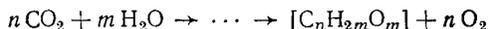
Используя радиоактивные индикаторы, можно выяснить, действительно ли на одной из стадий превращений (7.63) образуется, например, промежуточный продукт X. Кроме того, можно установить, каких именно предшественников имеет данный промежуточный продукт, а также определить скорости образования и расходования про-

межучточного продукта. Выполнение исследований кинетическим изотопным методом возможно, если соблюдены следующие условия: 1) исследуемый промежуточный продукт или его предшественник можно синтезировать; 2) существует способ выделения из исследуемой системы изучаемого продукта; 3) элементарные процессы, составляющие исследуемую сложную реакцию, протекают необратимо и отсутствует изотопный обмен радиоактивных атомов-меток с атомами других изотопов меченого элемента, входящих в состав различных веществ системы (А, В и т. д.).

Рассмотрим сначала, как можно определить, образуется ли продукт X на одной из стадий превращений (7.63). Для этого поступают следующим образом. В реакционную смесь вводят небольшую порцию меченого вещества X с известной удельной активностью $I_{уд,0}$. Далее через некоторое время вещество X выделяют из реакционной смеси и определяют его удельную активность $I_{уд}$. При этом возможны два случая*: $I_{уд,0} = I_{уд}$ и $I_{уд,0} > I_{уд}$. Равенство $I_{уд,0} = I_{уд}$ означает, что вещество X не участвует в превращениях (7.63). Если же оказалось, что $I_{уд,0} > I_{уд}$, то можно сделать вывод, что X действительно является промежуточным продуктом, образующимся на одной из стадий превращений (7.63). Уменьшение удельной активности X при этом связано с тем, что часть добавленного в систему меченого вещества X оказалась вовлеченной в превращения и израсходована, а из неактивного исходного вещества А за время опыта образовалось некоторое количество неактивного X.

Отметим, что описанный способ определения промежуточных продуктов пригоден и тогда, когда скорость расходования промежуточного продукта X очень велика и выделить его из системы нельзя, если только к ней заранее не добавлена порция вещества, являющегося промежуточным продуктом. Рассмотрим следующий пример.

Требовалось выяснить, образуется ли в процессе фотосинтеза



на одной из промежуточных стадий формальдегид НСНО. Для решения этой задачи использовали формальдегид, меченный углеродом-14, так как из литературы известно, что атом углерода, входящий в состав молекулы НСНО, малоподвижен и обычно не участвует в реакциях изотопного обмена. В чашку Петри помещали кашичку из живых водорослей и добавляли в нее $\text{H}^{14}\text{СНО}$ с удельной активностью $I_{уд,0}$. Выносили чашку на некоторое время на солнечный свет, а затем отгоняли формальдегид и определяли его удельную активность $I_{уд}$. Допустим, что был добавлен формальдегид с удельной активностью $I_{уд,0} = 1000$ имп/с·г, а удельная активность выделенного формальдегида составила $I_{уд} = 600$ имп/с·г. В таком случае результаты опыта позволяют утверждать, что формальдегид действительно является промежуточным продуктом в реакции фотосинтеза.

* В последующих рассуждениях предполагается, что все измерения активности приведены к одному моменту времени.

Перейдем теперь к рассмотрению способов определения с помощью кинетического изотопного метода скоростей образования и расходования промежуточных продуктов сложных реакций. Допустим, что нужно определить скорости образования и расходования вещества X в ходе превращения (7.63).

Сначала определим обычными химическими методами концентрацию X в системе (которую мы обозначим через C_X) в разные моменты времени. Построив график зависимости C_X от t , найдем с помощью графического дифференцирования значения производных dC_X/dt . Если скорость образования X из В обозначить через ω_1 , а скорость расходования X — через ω_2 , то

$$dC_X / dt = \omega_1 - \omega_2. \quad (7.64)$$

Так как в уравнении (7.64) содержатся две неизвестные величины ω_1 и ω_2 , то для того, чтобы найти их значения, нужна дополнительная информация. Ее можно получить, например, следующим путем. Введем в систему некоторое количество вещества X, меченного радиоактивным изотопом, и будем параллельно с аналитическими определениями концентрации C_X , г/см³, находить объемные активности реакционной смеси, обусловленные присутствием в ней вещества X. Рассчитав отношения $I_{об, X}/C_X = I_{уд, X}$, найдем удельные активности $I_{уд, X}$ исследуемого продукта в разные моменты времени t . Построив график зависимости $I_{уд, X}$ от t , графическим дифференцированием определим значения производных $dI_{уд, X}/dt$. Типичные графики зависимостей C_X и $I_{уд, X}$ от t показаны на рис. 90. Рассмотрим теперь, как, зная значения dC_X/dt и $dI_{уд, X}/dt$, можно найти ω_1 и ω_2 . Запишем сначала очевидное соотношение:

$$I_{об, X} = I_{уд, X} C_X. \quad (7.65)$$

Дифференцируя это выражение, получаем

$$\frac{dI_{об, X}}{dt} = I_{уд, X} \frac{dC_X}{dt} + C_X \frac{dI_{уд, X}}{dt}. \quad (7.66)$$

Для скорости изменения активности вещества X по аналогии с (7.64) можно записать

$$dI_{об, X}/dt = \overset{*}{\omega}_1 - \overset{*}{\omega}_2, \quad (7.67)$$

где $\overset{*}{\omega}_1$ — скорость накопления, $\overset{*}{\omega}_2$ — скорость расходования радиоактивности продукта X. Так как предшественники X в превращениях (7.63) не содержат радиоактивных атомов, $\overset{*}{\omega}_1 = 0$. Скорость же рас-

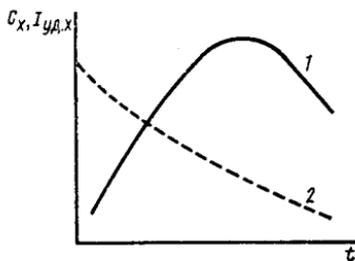


Рис. 90. Графики изменения во времени концентрации C_X (1) и удельной активности $I_{уд, X}$ (2) промежуточного продукта X

ходования радиоактивности вещества X равна

$$\omega_2^* = I_{\text{уд. X}} \omega_2. \quad (7.68)$$

Таким образом,

$$dI_{\text{об. X}}/dt = -I_{\text{уд. X}} \omega_2. \quad (7.69)$$

Приравнивая правые части уравнений (7.66) и (7.69), получаем

$$-I_{\text{уд. X}} \omega_2 = I_{\text{уд. X}} \frac{dC_X}{dt} + C_X \frac{dI_{\text{уд. X}}}{dt}. \quad (7.70)$$

Выразим в (7.70) dC_X/dt через $(\omega_1 - \omega_2)$ [см. уравнение (7.64)]:

$$-I_{\text{уд. X}} \omega_2 = I_{\text{уд. X}} (\omega_1 - \omega_2) + C_X \frac{dI_{\text{уд. X}}}{dt} \quad (7.71)$$

и, следовательно,

$$\omega_1 = - \frac{C_X}{I_{\text{уд. X}}} \frac{dI_{\text{уд. X}}}{dt}. \quad (7.72)$$

Подставив ω_1 из (7.72) в (7.64), находим

$$\omega_2 = - \frac{C_X}{I_{\text{уд. X}}} \frac{dI_{\text{уд. X}}}{dt} - \frac{dC_X}{dt}. \quad (7.73)$$

Процедуру расчета можно несколько упростить, учитывая, что $dI_{\text{уд. X}}/I_{\text{уд. X}} = d \ln I_{\text{уд. X}}$. Тогда

$$\omega_1 = -C_X \frac{d \ln I_{\text{уд. X}}}{dt} \quad (7.74)$$

и

$$\omega_2 = -C_X \frac{d \ln I_{\text{уд. X}}}{dt} - \frac{dC_X}{dt}. \quad (7.75)$$

Значения производной $d \ln I_{\text{уд. X}}/dt$ можно определить графическим дифференцированием зависимости $\ln I_{\text{уд. X}}$ от t .

Рассмотренный метод метки одного из промежуточных продуктов и последующего измерения его удельной активности был использован, в частности, для определения скорости образования и расходования уксусного альдегида при окислении бутана. С этой целью в исходную систему добавляли небольшое количество $\text{CH}_3^{14}\text{CHO}$, удельная активность которого была известна. Как уже говорилось, атом углерода, входящий в состав карбонильной группы, малоподвижен и в реакциях изотопного обмена не участвует. В ходе экспериментов определяли концентрацию уксусного альдегида $C_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ в разные моменты времени (использовался поляризационный метод), а также его удельную активность $I_{\text{уд. CH}_3^{14}\text{CHO}}$. С помощью полученных данных графическим методом находили значения производных $dC_{\text{CH}_3\text{CHO}}/dt$ и $d \ln I_{\text{уд. CH}_3^{14}\text{CHO}}/dt$ и по формулам (7.74) и (7.75) рассчитывали скорости образования и расходования уксусного альдегида в процессе окисления бутана

(рис. 91). Как видно из рисунка, скорость образования CH_3CHO (кривая 1), проходя через максимум, падает до нуля, а скорость расходования CH_3CHO (кривая 2) хотя и уменьшается, но не становится равной нулю.

В другом варианте кинетического изотопного метода после введения в систему некоторого количества радиоактивного вещества X следили за изменением во времени концентрации и радиоактивности не только вещества X, но и следующего за ним в ходе превращений (7.63) вещества Y. Этот вариант получил название *метода метки предшественника*. Рассмотрим, каким образом в этом случае можно определить скорости образования и расходования Y. Обозначим концентрацию Y в системе через C_Y , объемную активность — через $I_{об, Y}$, а удельную активность — через $I_{уд, Y}$. По аналогии с (7.64) можно записать, что

$$dC_Y / dt = \omega_2 - \omega_3, \quad (7.76)$$

где ω_2 — скорость образования Y, равная скорости расходования X; ω_3 — скорость расходования Y. Так как

$$I_{об, Y} = I_{уд, Y} C_Y, \quad (7.77)$$

то можно записать, что

$$\frac{dI_{об, Y}}{dt} = I_{уд, Y} \frac{dC_Y}{dt} + C_Y \frac{dI_{уд, Y}}{dt}. \quad (7.78)$$

Скорость изменения активности Y равна также

$$dI_{об, Y} / dt = I_{уд, X} \omega_2 - I_{уд, Y} \omega_3. \quad (7.79)$$

Приравнивая правые части уравнений (7.78) и (7.79), а также заменяя, согласно (7.76), dC_Y/dt на $(\omega_2 - \omega_3)$, находим

$$I_{уд, Y} (\omega_2 - \omega_3) + C_Y \frac{dI_{уд, Y}}{dt} = I_{уд, X} \omega_2 - I_{уд, Y} \omega_3; \quad (7.80)$$

$$\frac{dI_{уд, Y}}{dt} - \frac{(I_{уд, X} - I_{уд, Y}) \omega_2}{C_Y}. \quad (7.81)$$

Из выражения (7.81) можно определить ω_2 , а, подставив найденное значение ω_2 в формулу (7.76), найти и ω_3 . [Следует отметить, что ω_2 можно рассчитать также и с помощью формулы (7.75).]

Используя формулу (7.81), можно найти условия, при которых удельная активность $I_{уд, Y}$ второго промежуточного соединения достигает максимума. Для этого достаточно приравнять производную $dI_{уд, Y}/dt$ к нулю:

$$(I_{уд, X} - I_{уд, Y}) \omega_2 / C_Y = 0. \quad (7.82)$$

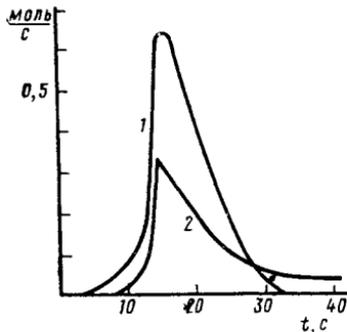


Рис. 91. Скорости образования (1) и расходования (2) уксусного альдегида при окислении бутана

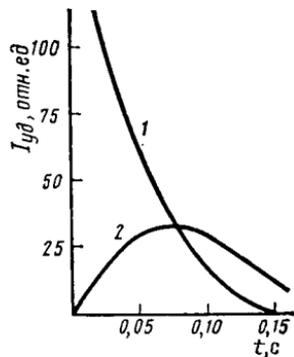


Рис. 92. Изменение удельных активностей НСНО (1) и СО (2) при окислении метана

При $\omega_2 = 0$ вещество У вообще не образовывалось бы из Х, поэтому всегда $\omega_2 \neq 0$. Следовательно, удельная активность $I_{уд,у}$ достигает максимума, когда

$$I_{уд,х} - I_{уд,у} = 0, \quad (7.83)$$

$$\text{т. е. } I_{уд,х} = I_{уд,у}. \quad (7.84)$$

Выполнение условия (7.84) в эксперименте возможно только, когда вещество У образуется в результате последовательных превращений, в которых разветвления цепочки и образования продуктов типа Z [см. схему превращений (7.63)] не происходит. Если бы к образованию У приводило несколько параллельных реакций, то всегда было бы $I_{уд,х} \neq I_{уд,у}$. Таким образом, изучая изменение активностей продуктов Х и У в ходе превращений, можно сделать определенные выводы о механизме реакций.

Кинетический изотопный метод в варианте метки предшественника был использован, например, при изучении окисления метана в смеси CH_4 , O_2 и NO . Из предварительных опытов было найдено, что в процессе окисления метана на одной из стадий образуется формальдегид, который далее превращается в СО. Следовало проверить, является ли формальдегид единственным предшественником СО в данной системе. Для исследования в систему вводили небольшие порции H^{14}CHO и СО и далее наблюдали изменение удельных активностей НСНО и СО с течением времени. Полученные результаты показаны на рис. 92. Из рисунка видно, что максимум удельной активности СО лежит на кривой изменения удельной активности НСНО, т. е. в данном случае условие (7.84) выполняется. Это позволило сделать вывод, что СО в данной системе образуется полностью из НСНО.

Кинетический изотопный метод может применяться и в иных, более сложных вариантах, для определения последовательности образования промежуточных продуктов сложной реакции, изучения конкуренции радикальных реакций, а также для решения многих других проблем.

§ 8. ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

1. Изотопные методы исследования поверхности катализаторов

Согласно существующим представлениям эффективность катализаторов во многих гетерогенных процессах зависит от числа активных центров на единице поверхности катализатора. Общую концентрацию и распределение активных центров по поверхности можно изучать, исследуя энергетическую структуру поверхности катализаторов. Представление о том, что структура поверхности может быть энергетически неоднородна, возникло в результате изучения

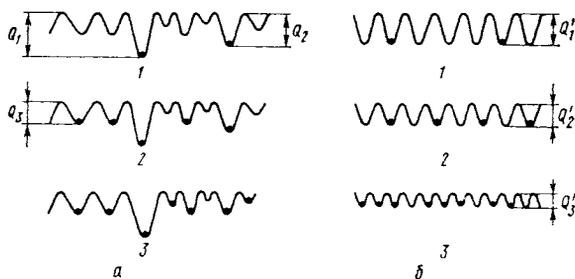


Рис. 93. Модели энергетически неоднородной (а) и однородной (б) поверхности катализаторов:

$Q_1, Q_2, Q_3, Q'_1, Q'_2, Q'_3$ — теплоты адсорбции; схемы 1, 2 и 3 иллюстрируют последовательное увеличение степени заполнения поверхности

адсорбционных равновесий (изотерм адсорбции), о которых речь уже шла в гл. IV (§ 2, 3). Исследования показали, что теплоты адсорбции, соответствующие адсорбции небольших последовательных порций адсорбата (приближенно их можно рассматривать как *дифференциальные теплоты адсорбции*), и энергия адсорбции зависят от степени заполнения поверхности θ :

$$\theta = \Gamma / \Gamma_{\infty}, \quad (7.85)$$

где Γ — количество адсорбированного вещества; Γ_{∞} — емкость адсорбента, т. е. предельное количество вещества, которое может быть адсорбировано в монослой на данной поверхности.

Было обнаружено, что энергия связи молекул, составляющих первые порции адсорбируемого вещества (адсорбата), с поверхностью адсорбента значительно выше, чем молекул, составляющих последующие порции адсорбата. Результаты таких опытов могут иметь различное объяснение. Приведем два из них. Во-первых, можно предположить, что энергетическая структура поверхности неоднородна и соответствует модели, показанной на рис. 93, а. Во-вторых, такое же изменение энергии связи молекул адсорбата в принципе возможно, если допустить, что поверхность энергетически однородна, но с ростом степени заполнения θ усиливается взаимное отталкивание адсорбированных молекул. Из-за этого при увеличении степени заполнения увеличивается потенциальная энергия всех адсорбированных молекул и, следовательно, уменьшается энергия их связи с поверхностью (рис. 93, б). Таким образом, необходим экспериментальный метод, который позволил бы дать окончательный ответ на вопрос, является ли в действительности поверхность катализатора энергетически неоднородной или ее следует считать энергетически однородной. Такой метод был предложен С. З. Рогинским и получил название *дифференциального изотопного метода*. Сущность его состоит в следующем. Допустим, что на поверхности адсорбирована сначала порция немеченого газа массой m_1 и состава АВ; а затем — порция газа (меченного радиоактивным изотопом) массой m_2 и состава АВ* (Возможен

и обратный порядок опыта.) Если поверхность однородна, то энергии связей молекул АВ и АВ* одинаковы. Поэтому в данном случае при десорбции с самого начала будут удаляться как молекулы АВ, так и молекулы АВ*. Удельная активность любых порций десорбированного газа будет одинакова и уменьшится по сравнению с удельной активностью использованного газа АВ в $m_2/(m_1 + m_2)$ раз.

Следует отметить, что постоянство удельных активностей различных порций десорбированного газа еще не может служить доказательством однородности поверхности, так как к выравниванию удельной активности может привести поверхностный изотопный обмен, возможность протекания которого априорно никогда не может быть исключена.

В случае энергетически неоднородной поверхности (при условии что отсутствует поверхностный изотопный обмен) сначала будут десорбироваться преимущественно меченые молекулы газа, которые были адсорбированы в последнюю очередь, а уж затем — немеченые молекулы. Таким образом, если при десорбции удельная активность газа будет изменяться, то можно сделать вывод об энергетической неоднородности поверхности катализатора (разумеется, при этом необходимо, чтобы изотопные эффекты, соответствующие процессам адсорбции и десорбции молекул газа, содержащих и не содержащих радиоактивную метку, были малы и за их счет удельная активность десорбированного газа не могла заметно уменьшиться).

Рассмотрим применение дифференциального изотопного метода на примере изучения поверхности никеля, используемого в качестве катализатора при гидрировании ацетилена. В этом процессе из ацетилена наряду с этиленом, этаном и метаном образуются малолетучие углеродистые продукты, которые постепенно отравляют катализатор. Было необходимо выяснить, во-первых, однородна ли поверхность катализатора по своим адсорбционным свойствам, и, во-вторых, однородна ли поверхность по своим каталитическим свойствам.

Первую серию опытов проводили следующим образом. Сначала на поверхности катализатора адсорбировали небольшую порцию ацетилена, меченного ^{14}C , а затем адсорбировали порцию немеченого ацетилена. Далее ацетилен малыми порциями постепенно десорбировали.

Результаты опытов представлены на графике (рис. 94). Из рисунка видно, что первые десорбированные порции газа не содержали активности, и только средние и последние порции содержали $^{14}\text{C}_2\text{H}_2$, и, следовательно, поверхность катализатора неоднородна по своим адсорбционным свойствам.

Во второй серии опытов на никеле сначала вновь адсорбировали меченый, а затем — немеченый ацетилен. Далее адсорбированный ацетилен гидрировали, пропуская над катализатором водород. Было

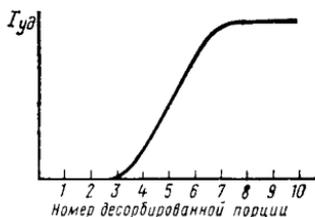


Рис. 94. Изменение удельной активности $I_{уд}$ ацетилена в зависимости от номера десорбируемой порции

обнаружено, что из продуктов гидрирования только метан обладал удельной активностью, равной (в пересчете на 1 моль углерода) удельной активности использованного меченого ацетилена. Этан и этилен, напротив, имели значительно более низкие удельные активности. Следовательно, поверхность никелевого катализатора неоднородна и по своим каталитическим свойствам. На одних активных центрах катализатора происходит деструктивное гидрирование до метана, на других — гидрирование ацетилена до этилена и этана.

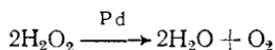
Очевидно, что, увеличив число адсорбированных порций (при этом каждая порция должна иметь свою удельную активность), можно по результатам десорбции составить приближенное представление о доле поверхности, занимаемой активными центрами каждого типа.

В ряде случаев дифференциальный изотопный метод позволяет найти функцию распределения активных центров по теплотам адсорбции или по энергиям активации десорбции.

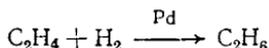
2. Изучение промотирования и отравления катализаторов

Каталитическая активность катализаторов часто определяется наличием в них добавок — *промоторов* или *ядов*. Промоторы улучшают каталитическую активность, яды — существенно снижают. Действие промоторов заключается в изменении выхода основного продукта каталитической реакции; иногда с их помощью удается изменять характер продуктов каталитической реакции. Промоторы (как и яды) обычно оказывают действие на катализатор, когда их концентрация составляет 0,01 % и менее. Контроль столь малых концентраций значительно упрощается, если использовать радиоактивные индикаторы.

В качестве примера исследования, задачей которого было выяснить, какие именно концентрации промотора обеспечивают наибольшее увеличение каталитической активности, рассмотрим влияние фосфата на каталитическую активность палладия при разложении H_2O_2 :



и гидрирования этилена:



Опыты проводили следующим образом. К водному раствору PdCl_2 добавляли некоторое количество ионов PO_4^{3-} , меченных радиоактивным изотопом ^{32}P . Общая и удельная активность добавленных PO_4^{3-} -ионов была известна. Далее действием формиата натрия восстанавливали ионы Pd^{2+} до металлического палладия. Вместе с осадком металла соосаждались ионы PO_4^{3-} . Определив активность осадка и зная исходную удельную активность ионов PO_4^{3-} , можно рассчитать количество фосфата, перешедшее на катализатор. Таким путем была приготовлена серия катализаторов с различным содержанием фосфата. Результаты исследования каталитической активности этих катализаторов графически показаны на рис. 95. Из рисунка видно, что макси-

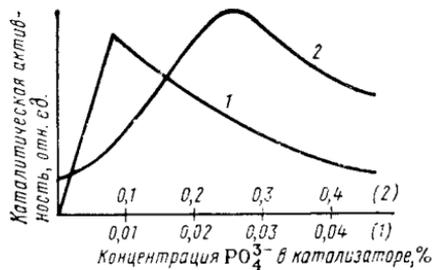


Рис. 95. Влияние добавок PO_4^{3-} -ионов на каталитическую активность палладиевого катализатора в процессе разложения H_2O_2 (1) и гидрирования этилена (2)

ратимо: при отсутствии H_2S в газовой смеси происходит удаление серы из катализатора и восстановление его каталитической активности. Применяя радиоактивный индикатор ^{35}S , удалось установить, что заметное отравление катализатора наступает, когда газовая смесь содержит 0,04—0,05% H_2S . Авторадиографические исследования показали, что радиоактивная сера поглощается в основном поверхностным слоем катализатора.

Следует подчеркнуть, что при изучении промотирования и отравления катализаторов очень перспективен упомянутый выше авторадиографический метод (подробнее о нем см. гл. II, § 6). С его помощью можно установить характер распределения соответствующих примесей в объеме катализатора. Проводя опыты с катализаторами, приготовленными различным образом, можно сопоставить характер распределения добавок с каталитической активностью и найти методику приготовления наилучшего для данного процесса катализатора.

§ 9. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

Радиоактивные индикаторы получили широкое применение при решении различных электрохимических задач. Во-первых, с их помощью оказалось возможным выполнить такие исследования, которые другими методами провести нельзя, например изучить обмен между частицами, адсорбированными на поверхности электрода и такими же частицами в растворе; определить анодные токи ионизации металлов на фоне больших катодных токов разрядки того же металла. Во-вторых, использование радиоактивных индикаторов позволило повысить пределы обнаружения малых порций вещества. В частности, выполнено большое число работ по изучению адсорбции на поверхности электрода различных неорганических и органических соединений, определению порядка осаждения основных компонентов и примесей при электролизе, изучению перехода веществ с электрода в раствор, нахождению чисел переноса и т. д. Во многих случаях радио-

мум каталитической активности палладия в реакции разложения H_2O_2 соответствует концентрации фосфата, равной $\sim 5 \cdot 10^{-3}\%$, а в реакции гидрирования C_2H_4 — концентрации фосфата, равной 0,2%.

Рассмотрим теперь пример использования радиоактивных индикаторов для исследования отравления катализаторов. Было известно, что при применении кобальтового катализатора для окисления аммиака до NO отравляющее действие оказывает наличие сероводорода в подаваемой на катализатор газовой смеси, причем отравление об-

активные индикаторы используются в сочетании с традиционными электрохимическими методами (полярографией, кондуктометрией и т. д.).

Применение радионуклидов позволило получить ценную информацию о механизмах окисления и восстановления различных веществ в электрохимических ячейках, о процессах выделения водорода, образования пероксидов и т. д. С их помощью изучено участие в переносе заряда в растворе под действием приложенного электрического поля различных ионов, например ионов $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, существующих в растворе уксусной кислоты в среде концентрированной серной кислоты, ионов HSO_4^- и H_2SO_4^+ существующих в безводной серной кислоте, и многих других.

Рассмотрим в качестве примеров использование радионуклидов в электрохимии для изучения адсорбции на электроде и для определения чисел переноса.

1. Изучение адсорбции на электроде

Задача изучения с помощью радиоактивных индикаторов адсорбции веществ на материале электрода во многом аналогична обычной физико-химической задаче определения адсорбции из раствора на поверхности твердого тела. Специфика, связанная с решением электрохимических проблем, состоит в том, что электрод часто имеет небольшую поверхность, и поэтому количество адсорбата, переходящее в адсорбированный слой, очень мало. К тому же адсорбция в электрохимии может протекать на фоне интенсивного газовыделения на электроде и сильного повышения температуры раствора в результате прохождения электрического тока. Использование радиоактивных индикаторов значительно упрощает и ускоряет изучение адсорбционных электрохимических процессов.

Найти массу вещества, адсорбированного на электроде, можно с помощью двух различных методов: наблюдая обусловленное адсорбцией уменьшение радиоактивности в растворе или определяя активность электрода. Первый метод получил название *анализ «по раствору»*, второй — *анализ «по электроду»*. Практическое осуществление этих методов имеет ряд особенностей.

Определение адсорбции «по раствору» наиболее просто можно осуществить путем периодического отбора проб с последующим измерением их радиоактивности. Отбор проб, однако, приводит к уменьшению объема раствора (который в электрохимических системах часто невелик), и, стало быть, к нарушению постоянства условий эксперимента. Этого недостатка нет у другого способа изучения адсорбции «по раствору», заключающегося в регистрации активности раствора, циркулирующего через измерительную ячейку (рис. 96). Около ячейки жестко закрепляют детектор радиоактивных излучений. Циркуляцию раствора обеспечивают с помощью центробежного или перистальтического насоса; включение насоса в электрохимическую систему обеспечивает хорошее перемешивание в ней всей жидкости и является достоинством данного способа изучения адсорбции.

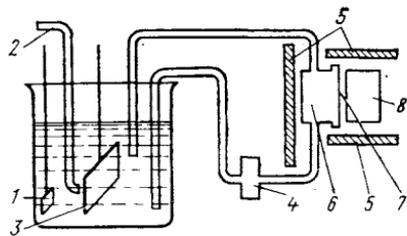


Рис. 96. Схема установки для изучения адсорбции «по раствору» при циркуляции жидкости:

1 — вспомогательный электрод; 2 — солевой мостик; 3 — рабочий электрод, на котором изучается адсорбция; 4 — насос; 5 — свинцовые экраны; 6 — ячейка для измерения радиоактивности; 7 — тонкая мембрана; 8 — детектор излучения

Для того чтобы повысить коэффициент регистрации излучения, испускаемого радиоактивными атомами в растворе, в стенку измерительной ячейки, обращенной к детектору, вставляют тонкую мембрану из слюды, полиэтилена или другого материала. Необходимо, чтобы сорбция радиоактивных атомов на материале мембраны была минимальна.

Рассматриваемая методика позволяет определять как кинетические, так и равновесные параметры адсорбции, автоматизировать запись результатов и проводить их непрерывно. С ее помощью можно

изучать не только адсорбцию, но и десорбцию меченого вещества с исследуемого электрода. В этом случае сначала проводят адсорбцию, а затем быстро меняют раствор на нерадиоактивный и изучают переход радиоактивности с электрода в раствор.

Существенный недостаток любой методики изучения адсорбции «по раствору» состоит в том, что ее использование возможно только в тех случаях, когда адсорбционная емкость электрода велика и обеспечивает заметное (минимум на 5—10%) снижение концентрации радиоактивного вещества в растворе за счет адсорбции. К тому же на мембране, отделяющей раствор от детектора излучения, возможна сорбция радиоактивных атомов. Учет этой сорбции требует проведения дополнительных опытов.

Более высокой чувствительностью по сравнению с рассмотренным методом обладают методики измерения адсорбции «по электроду». Наиболее просто измерения адсорбции «по электроду» можно провести, периодически вынимая электрод из электрохимической ячейки и измеряя его радиоактивность. При этом перед измерением радиоактивности электрода нужно или тщательно удалить с него слой смачивающей жидкости (в которой растворен меченный радионуклидом сорбат), или учесть вклад радиоактивности смачивающего раствора I_p в результаты измерения общей радиоактивности электрода $I_{\text{общ}}$. Следует иметь в виду, что удаление захваченного электродом раствора протиркой или промыванием водой, спиртом или ацетоном может привести к потере части адсорбированного вещества и искажению результатов. Часто значение I_p учитывают следующим образом. Предполагают, что концентрация радиоактивного сорбата в слое жидкости, смачивающей электрод, такая же, как и в остальном растворе. Сначала измеряют массу «мокрого» электрода, затем его высушивают, снова находят массу электрода и измеряют его радиоактивность. По разности масс рассчитывают массу захваченного электродом растворителя и, определив активность, приходящуюся на единицу массы растворителя

в растворе, находят значение I_p . Активность сорбированного на электроде вещества $I_3 = I_{\text{общ}} - I_p$.

Если методику определения адсорбции по измерению активности вынимаемого электрода сочетать с автордиографией, то можно получить ценную информацию о местах локализации адсорбата по поверхности электрода.

Недостаток методики изучения адсорбции, основанной на периодическом извлечении электрода из раствора, состоит в том, что каждое такое извлечение прерывает адсорбционный процесс и сопровождается потерей исследуемого раствора. По этой причине на практике большое распространение получили методики, в которых измеряют радиоактивность электрода, находящегося непосредственно в исследуемой системе. Рассмотрим основные особенности таких методик.

Сущность методики изучения адсорбции, которую впервые предложил Ф. Жолио-Кюри, заключается в том, что изготовленный из тонкой фольги электрод служит частью стенки сосуда, в котором изучают адсорбцию (эту методику часто называют «изучением адсорбции методом фольги»). Электрод в ряде случаев представляет собой не фольгу, а тонкий слой металла, напыленный на подложку из слюды или другого материала; при этом напыленный слой обращен внутрь сосуда с раствором, а подложка — наружу. В непосредственной близости от внешней стороны электрода располагают детектор излучения.

Если в качестве метки используют радионуклиды, испускающие β -частицы низких энергий (^{14}C , ^{35}S , ^{45}Ca и другие), то регистрируемая детектором общая радиоактивность $I_{\text{общ}}$ складывается из активности адсорбированного на электроде вещества I_3 и активности прилегающего к электроду небольшого слоя раствора I_p . При малой поверхности электрода и незначительной сорбции значение I_p можно считать постоянным в ходе всего эксперимента; оно может быть найдено по результатам измерения активности в начальный момент времени, когда $I_3 = 0$. Использование в качестве меток радионуклидов, испускающих γ -кванты или β -частицы относительно высокой энергии, резко уменьшает точность результатов, так как при этом существенно увеличивается фон, обусловленный активностью раствора (значения I_p могут стать намного выше I_3).

Согласно другой методике (методике «тонкого слоя»), адсорбцию изучают в ячейке, схема которой показана на рис. 97. Исследуемый раствор непрерывно протекает через узкую ячейку, одна из стенок которой является электродом, а другая, противоположная электроду, изготовлена в виде тонкой мембраны и обращена к детектору излучения. Толщина слоя раствора в ячейке между электродом и мембраной составляет около 0,5 мм. Общая регистрируемая детектором активность $I_{\text{общ}}$ представляет собой сумму активностей вещества, адсорбированного на электроде I_3 , адсорбата в растворе I_p и вещества, адсорбированного на мембране I_m . Значение I_p в ходе опыта остается практически неизменным, оно может быть найдено по измерению активности в начальный момент времени. Значение I_m определяют в специальных экспериментах. Недостатком такой методики является трудность измерения в узкой ячейке потенциала и поляризации электрода.

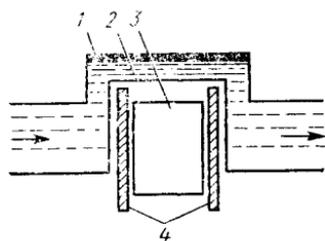


Рис. 97. Схема электрохимической ячейки для изучения адсорбции на электроде методом «тонкого слоя»:

1 — электрод, на котором изучается адсорбция; 2 — тонкая мембрана; 3 — детектор излучения; 4 — защитные экраны из свинца

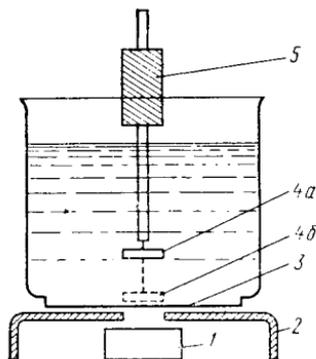


Рис. 98. Схема ячейки для изучения адсорбции методом «опускания электрода»:

1 — детектор излучения; 2 — защитный экран из стали или свинца; 3 — тонкая лавсановая мембрана; 4 — опускаемый электрод (а — крайнее верхнее, б — крайнее нижнее положение); 5 — цилиндрический шпиль

В методике «опускания электрода», предложенной В. Е. Казариновым, используется электрохимическая ячейка, в которой электрод (изготовленный в форме диска) может перемещаться вверх или вниз относительно дна (рис. 98). Вертикальное перемещение электрода можно обеспечить, например, за счет использования цилиндрического шпилька медицинского шприца. Дном ячейки служит тонкая мембрана 3, изготовленная, например, из полиэтилентерефталатной пленки (лавсана). Такая пленка обладает высокой химической и механической прочностью и легко дезактивируется после проведения адсорбционного опыта. Электрод 4 первоначально находится в верхнем положении. Перед регистрацией радиоактивности его перемещают в крайнее нижнее положение, а после окончания регистрации вновь поднимают вверх. При опущенном электроде детектор 1 регистрирует радиоактивность $I_{\text{общ}}$, которая складывается из радиоактивности адсорбированного на электроде вещества $I_{\text{э}}$, радиоактивности тонкого слоя раствора между электродом и мембраной $I_{\text{р}}$ (толщина этого слоя при использовании тщательно отполированного электрода может быть снижена до 0,01—0,03 мм), радиоактивности вещества, адсорбированного на мембране $I_{\text{м}}$, и радиоактивности растворенного вещества, находящегося в объеме ячейки $I_{\text{яч,р}}$. Следует отметить, что значение $I_{\text{яч,р}}$ существенно снижается за счет ослабления излучения в материале электрода, особенно тогда, когда электрод сделан из металла с высоким значением порядкового номера (например, платины). Для $I_{\text{общ}}$ справедливо:

$$I_{\text{общ}} = I_{\text{э}} + I_{\text{р}} + I_{\text{м}} + I_{\text{яч,р}}. \quad (7.86)$$

В ходе каждого опыта по изучению адсорбции сумма ($I_{\text{р}} + I_{\text{м}} +$

$+ I_{\text{яч,р}}$) меняется слабо и может считаться постоянной. Значение этой суммы находят, как правило, экспериментально по результатам специальных опытов.

Методика «опускания электрода» пригодна для изучения сорбции веществ, меченных самыми различными радионуклидами; применение скинтилляционной датчика в сочетании со спектрометрической аппаратурой позволяет одновременно наблюдать адсорбцию на электроде нескольких веществ. С помощью этой методики выполнены обширные исследования адсорбции ионов и органических веществ на металлах платиновой группы, строения двойного электрического слоя и т. д.

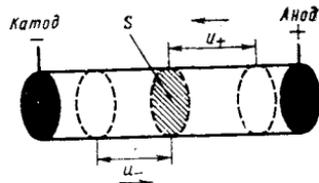


Рис. 99. Перемещение катионов A^+ и анионов B^- под действием электрического поля:

u_+ и u_- — скорости движения катионов и анионов соответственно; S — поперечное сечение трубки

2. Определение чисел переноса

Выведем сначала некоторые общие соотношения, касающиеся чисел переноса, и напомним смысл этого понятия. Представим себе, что в цилиндрическую трубку сечением S см² (рис. 99) поместили раствор электролита МА, диссоциирующего на ионы M^+ и A^- , причём молярная концентрация эквивалентов этих ионов равна C моль/мл. До тех пор, пока к катоду и аноду не приложено электрическое поле, ионы в растворе испытывают только хаотическое (тепловое) движение. В присутствии электрического поля ионы наряду с тепловым движением участвуют в направленном движении к соответствующим электродам. Пусть составляющие скоростей катиона M^+ и аниона A^- , отвечающие направленному перемещению ионов под действием приложенного поля, равны соответственно u_+ и u_- см/с. В таком случае через поперечное сечение трубки за 1 с пройдут все катионы, находившиеся справа от S в объёме Su_+ . Если степень диссоциации электролита равна 1, то количество вещества эквивалента катиона, которое проходит за 1 с через поперечное сечение трубки (n_+ моль с), составит

$$n_+ = Su_+C \quad (7.87)$$

Учитывая, что 1 моль эквивалента переносит заряд $F = 96\,500$ Кл/моль, найдем, что через поперечное сечение трубки катионами будет перенесен заряд q_+ (Кл/с), равный

$$q_+ = Su_+CF. \quad (7.88)$$

Вследствие того, что заряд, переносимый через поперечное сечение трубки в 1 с, равен силе тока, можно записать, что сила тока, обусловленная перемещением катионов в трубке, равна

$$i_+ = Su_+CF. \quad (7.89)$$

Аналогичные рассуждения позволяют сделать вывод, что сила тока в трубке, обусловленная перемещением анионов,

$$i_- = Su_-CF. \quad (7.90)$$

Общая сила тока, протекающего в трубке, составляет

$$i = i_+ + i_- = SCF(u_+ + u_-). \quad (7.91)$$

Долю участия катионов t_+ в переносе электричества найдем, разделив i_+ на i . В итоге получаем

$$t_+ = \frac{SCFu_+}{SCF(u_+ + u_-)}, \quad (7.92)$$

или, принимая во внимание (7.87) и аналогичное выражение для $n_- = Su_-C$, находим

$$t_+ = \frac{n_+F}{(n_+ + n_-)F}. \quad (7.93)$$

Если числитель и знаменатель правой части уравнения (7.93) умножить на продолжительность электролиза t , то оказывается

$$t_+ = \frac{m_+F}{(m_+ + m_-)F}, \quad (7.94)$$

где m_+ и m_- — общее количество вещества эквивалента, соответственно катиона M^+ и аниона A^- , прошедшее через поперечное сечение трубки за время электролиза, а m_+F и m_-F — перенесенные при этом количества электричества.

Аналогично можно найти, что доля участия анионов t_- в переносе заряда равна

$$t_- = \frac{m_-F}{(m_+ + m_-)F}. \quad (7.95)$$

Величины t_+ и t_- принято называть *числами переноса* (соответственно катиона и аниона); они связаны соотношением

$$t_+ + t_- = 1. \quad (7.96)$$

Значение чисел переноса важно для выяснения природы ионов и механизма переноса тока. Определение их значений удобно проводить с использованием радиоактивных индикаторов. Эксперимент может быть выполнен следующим образом.

Используют электролитическую ячейку (рис. 100). Перегородки 2 и 4 из пористого стеклянного фильтра делят объем ячейки на три части. Ту часть ячейки, которую перегородка 2 ограничивает у катода 1, называют католитом, а часть ячейки, которую перегородка 5 ограничивает у анода 5, — анолитом. Перед началом опыта всю ячейку заполняют раствором исследуемой нерадиоактивной соли с концентрацией C моль/мл. Объемы раствора в католите, анолите и в центральной зоне

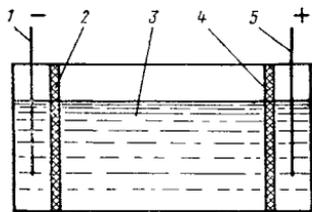


Рис. 100. Схема электролитической ячейки для определения чисел переноса

ячейки Z могут быть заранее измерены и известны к началу опытов.

Для определения чисел переноса вносят перед началом электролиза в зону Z небольшую порцию раствора исследуемой соли с той же концентрацией C , но содержащую меченые атомы, например, в катионе. Быстро перемешивают раствор в зоне Z . Допустим, удельная активность соли в зоне Z до начала электролиза, отнесенная к эквиваленту, равна $I_{уд,о}$ имп/(с·моль). В ходе экспериментов через раствор пропускают столь малые количества электричества, что концентрация раствора C при электролизе остается практически постоянной. В результате электролиза в катодит из зоны Z поступит Δm моль эквивалента меченого катиона. Одновременно из анолита в зону Z перейдет столько же молей эквивалента немеченых катионов. За счет разбавления удельная активность в зоне Z понизится к концу электролиза до значения $I_{уд}$ имп/(с·моль). С удовлетворительной точностью можно считать, что средняя удельная активность $I_{уд,ср}$ в течение всего электролиза в этой зоне равна

$$I_{уд,ср} = (I_{уд,о} + I_{уд})/2. \quad (7.97)$$

Таким образом, можно сделать вывод, что в результате электролиза в катодит перейдет общая активность I_k , которая составит

$$I_k = I_{уд,ср} \Delta m = \frac{I_{уд,о} + I_{уд}}{2} \Delta m. \quad (7.98)$$

После завершения электролиза в катодите будут находиться радиоактивные атомы, причем удельная активность катиона в катодите (отнесенная к эквиваленту) равна $I_{уд,к}$ имп/(с·моль). Так как опыты проводятся в условиях, когда количество электричества, перенесенное ионами за время электролиза, мало, и концентрация электролита в растворе за счет протекания электролиза не меняется, то можно считать, что в растворе в катодите постоянно находится m моль эквивалента катиона. Общая активность I_k , перенесенная за время электролиза в катодит, равна

$$I_k = I_{уд,к} (m + \Delta m). \quad (7.99)$$

Приравнивая правые части уравнений (7.98) и (7.99), находим

$$\frac{I_{уд,о} + I_{уд}}{2} \Delta m = I_{уд,к} (m + \Delta m), \quad (7.100)$$

откуда

$$\Delta m = m \frac{2 I_{уд,к}}{I_{уд,о} + I_{уд} - 2 I_{уд,к}}. \quad (7.101)$$

На практике для определения $I_{уд,к}$, $I_{уд,о}$ и $I_{уд}$ находят объемные активности соответствующих растворов $I_{об,к}$, $I_{об,о}$ и $I_{об}$, имп/(с·мл). Так как концентрация раствора C , моль/мл, известна и постоянна

в течение всего времени электролиза, то

$$\Delta m = m \frac{2I_{об, к}/C}{(I_{об, о}/C) + (I_{об}/C) - (2I_{об, к}/C)} = \frac{2I_{об, к}}{I_{об, о} + I_{об} - 2I_{об, к}} \quad (7.102)$$

Следует отметить, что переход радиоактивных атомов из зоны 3 в катодит может быть частично обусловлен диффузией катионов. Поэтому необходимо проведение холостого опыта, когда определяют изменение активности в зоне 3 и в катодите, происходящее в условиях отсутствия электрического поля. Холостой опыт проводят такое же время, что и электролиз. Изменение $I_{об, о}$ за счет диффузии обычно очень мало, и им пренебрегают. Найденное же значение объемной удельной активности катодита, обусловленное переносом радиоактивных атомов катиона в катодит за счет диффузии $I_{об, д}$, далее вычитают из результатов измерений $I_{об, к}$ после электролиза. Такое вычитание позволяет учесть вклад диффузии в радиоактивность, перенесенную в катодит при электролизе, если масса радиоактивных атомов, выделившихся на катоде при электролизе, пренебрежимо мала. Таким образом, расчетная формула имеет вид

$$\Delta m = m \frac{2(I_{об, к} - I_{об, д})}{I_{об, о} + I_{об} - 2(I_{об, к} - I_{об, д})} \quad (7.103)$$

Количество электричества q_+ , перенесенное с Δm моль эквивалента катиона, равно

$$q_+ = \Delta m F \quad (7.104)$$

Если общее количество электричества (в кулонах), прошедшее через ячейку за время электролиза, равно Q , то число переноса катиона t_+ равно

$$t_+ = \Delta m F / Q \quad (7.105)$$

Учитывая формулу (7.96), можно, зная t_+ , найти и число переноса аниона t_- , равное $1 - t_+$.

Пример 69. Известно, что в растворах концентрированной серной кислоты молекулы уксусной кислоты не диссоциируют на ионы, а присоединяя ион H^+ , превращаются в катион $CH_3COOH_2^+$. Для определения числа переноса этого иона при мольной доле уксусной кислоты в смеси, равной 0,074, использовали электролитическую ячейку, показанную на рис. 100, и уксусную кислоту, меченную ^{14}C . До начала электролиза в катодите содержалось 7,1 ммоль CH_3COOH . В ходе электролиза через ячейку пропустили 834 Кл электричества. Исходная объемная активность в зоне 3 ячейки была равна $I_{об, о} = 2419$ имп/(с·мл), после электролиза объемная активность раствора в катодите стала равна $I_{об, к} = 74$ имп/(с·мл), а объемная активность раствора в зоне 3 составила $I_{об} = 2149$ имп/(с·мл). Холостой опыт по изучению перехода ^{14}C из объема зоны 3 в катодит за счет диффузии показал, что $I_{об, д} = 5$ имп/(с·мл). Определим из этих данных число переноса t_+ иона $CH_3COOH_2^+$ в использованном растворе.

Сначала по формуле (7.103) найдем количество вещества ионов $CH_3COOH_2^+$ (моль), перенесенных в катодит за время электролиза:

$$\Delta m = 7,1 \frac{2(74 - 5)}{2419 + 2149 - 2(74 - 5)} = 0,221 \text{ ммоль} = 2,21 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Подставляя найденное значение Δm в формулу (7.105) и учитывая, что $Q = 834$ Кл, определим число переноса t_+ иона $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$:

$$t_+ = \frac{2,21 \cdot 10^{-4} \cdot 96\,500}{834} = 0,026.$$

Зная числа переноса соответствующих ионов t_+ и t_- и определив обычными кондуктометрическими методами эквивалентную электропроводимость электролита при бесконечном разбавлении λ_∞ , можно найти подвижность катиона и аниона:

$$u_+ = t_+ \lambda_\infty; \quad u_- = t_- \lambda_\infty. \quad (7.106)$$

В § 4 этой главы уже говорилось о том, как, зная подвижность и коэффициент диффузии, можно найти заряд иона [формула (7.37)].

ВОПРОСЫ

1. Перечислите основные преимущества метода определения растворимости малорастворимых соединений с использованием радиоактивных индикаторов по сравнению с другими методами определения растворимости.

2. Как, зная удельную активность исходного вещества $I_{\text{уд}}$ и активность I_p порции его раствора объемом V мл, рассчитать концентрацию этого вещества в растворе?

3. Как рассчитать удельную активность соединения, необходимую: а) для определения его растворимости? б) для определения давления его насыщенного пара статическими методами?

4. Как убедиться в том, что полученный раствор (пар) исследуемого вещества является насыщенным при данной температуре?

5. Чем отличаются опыты по достижению равновесия «сверху» и «снизу», проводимые при определении растворимости? Объясните, почему в ряде случаев эти опыты дают различные результаты при определении растворимости одного и того же соединения в идентичных условиях (температура, состав раствора, скорость перемешивания).

6. Какие особенности поведения микроколичеств радиоактивных веществ следует учитывать: а) при отделении пробы раствора от твердой фазы в случае опытов по определению растворимости; б) при определении коэффициентов диффузии капиллярным методом?

7. В чем сущность определения растворимости по методу М. Б. Неймана?

8. Кривая, приведенная на рис. 78, соответствует случаю $D > 1$. Каков будет вид этой кривой, если $D < 1$?

9. Как из результатов определения растворимости какого-либо соединения рассчитать его произведение растворимости?

10. Почему для определения растворимости рекомендуется использовать стабилизированные осадки?

11. На каких принципах базируются методы определения растворимости малорастворимых веществ и плотности пара труднолетучих веществ, основанные на использовании радиоактивных индикаторов?

12. Когда возможен переход от найденных в опыте плотностей пара к давлениям пара?

13. Чем отличаются между собой методы определения давлений пара по Ленгмюру и по Кнудсену? Что общего в этих методах?

14. Какие характеристики вещества можно найти, изучая его давление пара методом изотопного обмена?

15. Перечислите основные этапы опыта по определению коэффициента самодиффузии методом снятия слоев.

16. От каких факторов зависит продолжительность опытов при определении коэффициента диффузии капиллярным методом?

17. Почему результаты определения поверхности одного и того же образца, полученные с помощью адсорбционного метода и метода, основанного на реакции обмена, могут различаться между собой?

18. Можно ли определять поверхность нестабилизированного осадка а) адсорбционным методом? б) методом поверхностного обмена?

19. Для каких целей необходимо изучать распределение микрокомпонента в двухфазных системах?

20. Выведите уравнение Шуберта для определения константы образования комплекса. В каких случаях можно использовать это уравнение?

21. На каких предпосылках был основан вывод Б. А. Никитина, что радон образует с водой кристаллогидрат?

22. Как с помощью элементарной серы, меченной серой-35, определить температуру начала реакции $S + O_2 \rightarrow SO_2$?

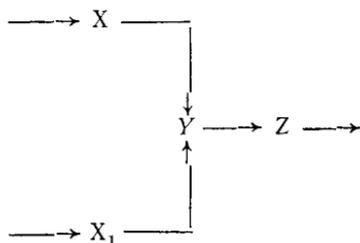
23. На какие вопросы позволяет ответить изучение сложной химической реакции кинетическим изотопным методом?

24. Перечислите условия, при которых возможно изучение кинетики сложной химической реакции кинетическим изотопным методом.

25. Выведите формулы для определения скоростей образования и распада промежуточного продукта.

26. Какую информацию можно получить в каждом из вариантов кинетического изотопного метода: в варианте метки исследуемого промежуточного соединения и в варианте метки предшественника?

27. Для изучения сложной реакции, протекающей по схеме



где X, X₁, Y и Z — промежуточные продукты, соединение X поместили радиоактивным изотопом и далее наблюдали за изменением в ходе опыта удельных активностей продуктов X ($I_{уд.X}$) и Y ($I_{уд.Y}$). Какой вид будут иметь соответствующие графики в координатах удельная активность — время? Будут ли они отличаться от графиков, показанных на рис. 92?

28. В чем заключается дифференциальный изотопный метод изучения поверхности катализатора?

29. Допустим, что при изучении поверхности дифференциальным изотопным методом сначала адсорбировали порции одного и того же газа различной удельной активности, а затем проводили десорбцию малых порций газа, и удельные активности всех порций газа оказались одинаковыми. Можно ли из этого опыта сделать вывод об энергетической равноценности всех адсорбционных центров изученной поверхности?

30. В чем состоит преимущество изучения процессов промотирования и отравления катализаторов с помощью радиоактивных индикаторов перед другими методами исследования этих же процессов?

31. Перечислите важнейшие направления использования радиоактивных индикаторов в электрохимии. В чем преимущество использования радионуклидов при изучении адсорбции на электроде и растворения металлов и сплавов?

32. Дайте классификацию основных методик изучения адсорбции на электроде. Укажите важнейшие достоинства и недостатки каждой методики.

33. Объясните, почему определение адсорбции «по раствору» обеспечивает, как правило, более низкую точность результатов, чем определение адсорбции «по электроду».

34. Что такое число переноса? Как с помощью радиоактивных индикаторов можно экспериментально найти число переноса какого-либо иона?

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Одна из важнейших особенностей органических соединений состоит в том, что в состав их молекул обычно входит несколько атомов одного и того же элемента, которые могут по-разному вести себя в различных химических процессах. Использование радиоактивных изотопов позволяет проследить за поведением отдельных атомов органических веществ при химических реакциях и превращениях. Разумеется, для этого необходимо, чтобы в молекулах взятых для исследования веществ радиоактивные атомы занимали строго определенное положение. Например, поведение карбоксильного углерода, входящего в состав молекулы пропионовой кислоты, можно проследить, используя пропионовую кислоту, содержащую радиоактивные атомы ^{14}C только в карбоксильной группе: $\text{C}_2\text{H}_5^{14}\text{COOH}$. Задачи другого типа, решаемые в органической химии с помощью радиоактивных индикаторов, — определение количеств органических веществ, скоростей расходования или накопления какого-либо продукта и т. д. — не нуждаются в использовании соединений, содержащих радиоактивную метку в строго определенном положении. В этом случае возможно применение веществ, состоящих из равномерно меченых молекул или молекул, радиоактивную метку в которых несет любой атом данного элемента.

Основными элементами, входящими в состав органических молекул, являются углерод, водород и кислород; многие органические соединения содержат также серу, фосфор, галогены. Радиоактивные изотопы кислорода и азота в качестве меток практически не используются из-за слишком малых периодов полураспада (для наиболее долгоживущих радиоактивных изотопов азота и кислорода они равны соответственно 2 и 10 мин). Применение радиоактивного изотопа водорода — трития (^3H , T) также имеет некоторые ограничения. Это связано в первую очередь с повышенной лабильностью связи атомов водорода в молекулах многих органических соединений, что затрудняет получение соединений, меченных в определенном положении. Кроме того, при замене атомов водорода ^1H атомами трития ^3H могут проявиться изотопные эффекты (например, при исследовании кинетики реакций). Наконец, следует отметить, что β -излучение трития имеет очень низкую энергию ($E_{\text{max}} = 18 \text{ кэВ}$); для регистрации такого излучения требуется специальная аппаратура. Тем не менее радионуклид ^3H используется в качестве метки органических соединений достаточно часто — почти столь же часто, как изотоп углерода ^{14}C . Кроме того, органические соединения метят также изотопами серы (^{35}S), фосфора (^{32}P), хлора (^{36}Cl), брома (^{82}Br), иода (^{131}I или ^{125}I). Широко применяют также вещества, меченные стабильными индикаторами — дейтерием ^2H , «тяжелым» кислородом ^{18}O и «тяжелым»

азотом ^{15}N ; однако далее речь будет идти только об использовании в органической химии радионуклидов.

Прежде чем перейти к рассмотрению способов получения меченых органических соединений, коснемся вопросов их наименования. Согласно принятой номенклатуре, в названии меченого соединения должна содержаться информация о введенном радионуклиде и его положении в молекуле. Так, обозначение 2- ^{14}C -пропионовая кислота характеризует пропионовую кислоту, содержащую ^{14}C в положении 2 (в α -положении относительно карбоксильной группы): $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{COOH}$. Пропионовая кислота, меченная по всем углеродным атомам (многократно меченая), записывается так: 1, 2, 3- $^{14}\text{C}_3$ -пропионовая кислота. В одной молекуле могут быть помечены атомы разных элементов. Так, 3- ^{14}C , 2,2- $^3\text{H}_2$ -пропионовая кислота — это кислота, в молекуле которой помечен углерод в положении 3 и оба водорода в положении 2: $^{14}\text{CH}_3\text{C}^3\text{H}_2\text{COOH}$.

§ 2. ПОЛУЧЕНИЕ МЕЧЕНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические вещества, содержащие T и ^{14}C , обычно не получают непосредственным облучением нейтронами исходных органических соединений, так как ядерные реакции, приводящие к образованию этих радионуклидов, протекают с изменением заряда облучаемых ядер: $^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ и $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$. Из-за невысокой радиационной устойчивости многих органических молекул (см. гл. IV, § 3) ограничена и возможность получения соединений, меченных радиоактивными изотопами серы, фосфора, галогенов, посредством ядерных реакций, идущих без изменения заряда ядра.

В результате облучения соответствующих неорганических мишеней сначала приготавливают соединения сравнительно простого состава, такие, как газообразный тритий и тритиевая вода $^3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, элементная сера, меченная ^{35}S , и серная кислота $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$, элементный фосфор ^{32}P и $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$, Na^{125}I , K^{131}I и др. Из перечисленных веществ производят меченые соединения, служащие в качестве ключевых для разнообразных органических синтезов. Так, например, из $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ получают следующие вещества, используемые для синтеза представителей основных классов органических соединений, меченных по углероду: $^{14}\text{CO}_2$, K^{14}CN , $^{14}\text{C}_2\text{N}_2$, $^{14}\text{C}_2\text{H}_2$ и $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$. Исходя из тритиевой воды $^3\text{H}_2\text{O}$ и газообразного трития, приготавливают $^3\text{H}_2\text{SO}_4$, ^3HCl , NaO^3H , N^3H_3 , Li^3H и LiAl^3H_4 — исходные препараты для синтеза меченных по водороду органических соединений.

Ассортимент поставляемых в настоящее время меченых органических соединений довольно значителен, но в некоторых случаях исследователю приходится самостоятельно синтезировать необходимое ему меченое соединение. Существует несколько способов получения меченых органических соединений. Прежде всего, радиоактивная метка может быть введена в молекулу исследуемого соединения в процессе прямого химического синтеза этого соединения из исходных продуктов, один из которых содержит радиоактивный изотоп. Прямой химический синтез является основным методом, с помощью ко-

торого можно обеспечить введение радиоактивной метки в строго определенное положение в молекуле. Для получения меченых соединений используют также специфические радиохимические методы (изотопный обмен, метод атомов отдачи и др.) и биосинтез. С помощью изотопного обмена в ряде случаев удается получать соединения, меченные радиоактивным изотопом в определенном положении; использование других методов синтеза приводит, как правило, к получению соединений, в молекулах которых радиоактивную метку может нести любой из атомов данного элемента.

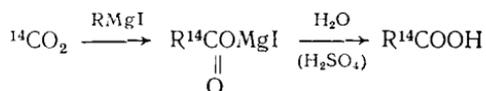
1. Прямой химический синтез

Большинство меченых органических соединений получают методами прямого химического синтеза, разработанными для соответствующих неактивных соединений. Проведение синтеза с участием радионуклидов имеет ряд специфических особенностей. Прежде всего, выбор той или иной схемы синтеза определяется природой исходного химического соединения, в состав которого входит данный радионуклид. Поскольку исходными веществами при химическом синтезе меченых органических соединений часто служат газообразные радиоактивные продукты (например, $^{14}\text{CO}_2$, $^3\text{H}_2$) с высокой удельной активностью и, кроме того, многие органические вещества, участвующие в синтезе, летучи, использование радиоактивных изотопов предъявляет повышенные требования к обеспечению радиационной безопасности. В особенности важна полная герметичность аппаратуры, в которой проводится синтез. Радионуклид следует вводить в систему на возможно более поздней стадии синтеза. Синтез должен проходить быстро, с наименьшим числом стадий, не сопровождаться побочными реакциями, которые могут привести к неконтролируемым потерям радионуклида.

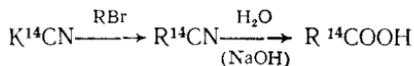
Перед использованием соединений, в молекулах которых радиоактивная метка занимает строго определенное положение, полезно убедиться путем анализа в том, что радиоактивный индикатор в синтезированном продукте находится именно в выбранном месте молекулы, а не перераспределился между одноименными атомами (вследствие реакций перегруппировки, изотопного обмена или других побочных процессов). Анализ проводится посредством расщепления молекулы синтезированного вещества обычными химическими способами на отдельные «осколки» с последующей химической идентификацией, разделением и измерением активности каждого «осколка».

Приведем несколько примеров получения меченых органических соединений путем прямого химического синтеза.

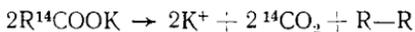
Органические кислоты, меченные углеродом-14 в карбоксильной группе, могут быть получены синтезом Гриньяра по схеме



Другой возможный путь — гидролиз нитрилов, получаемых из содержащего ^{14}C цианида калия:

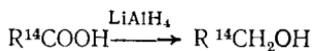


Если хотят убедиться в том, что радиоактивный атом ^{14}C в полученной кислоте присутствует только в карбоксильной группе, то часть кислоты можно перевести в соль (например, калиевую) и подвергнуть электролизу ее водный раствор:

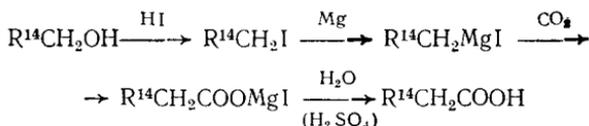


Выделяющийся CO_2 обычно поглощают раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Если выполненный синтез привел к получению молекул кислоты, меченной только в карбоксильной группе, то вся активность должна быть сосредоточена в CO_2 , а углеводород — свободен от активности.

Восстановлением меченных в карбоксильной группе кислот можно получить спирты, в которых радиоактивная метка находится в положении 1:

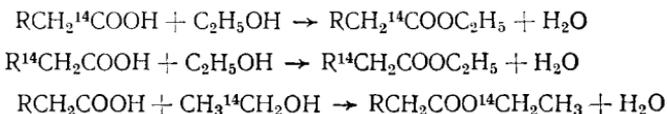


Такие спирты в свою очередь могут быть использованы для синтеза карбоновых кислот, содержащих метку в положении 2:

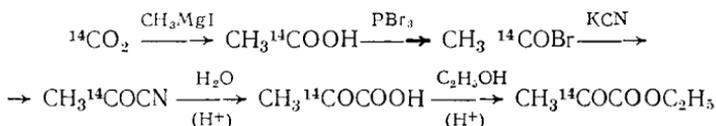


Из кислот, содержащих ^{14}C в углеродной цепи (положение 2, 3 и т. д.), получаются спирты, меченные в соответствующем положении.

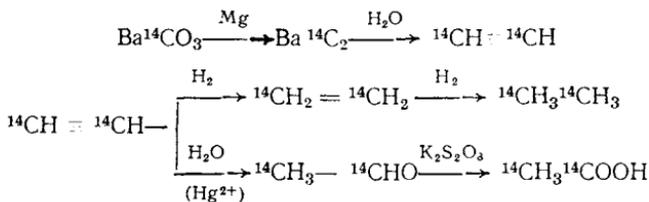
Реакции этерификации с участием меченых кислот и спиртов (например, этилового спирта) дают эфиры, содержащие ^{14}C в положениях, зависящих от его положения в исходных соединениях:



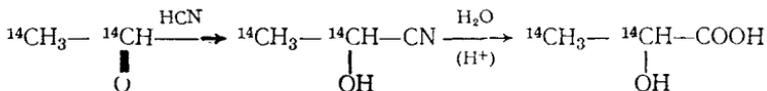
В качестве примера несколько более сложного синтеза приведем схему получения этилового эфира пировиноградной кислоты, меченого углеродом в кетонной группе:



Исходя из $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ можно получать и дважды меченные по углероду органические соединения. Например:



Из получаемого при этом дважды меченного уксусного альдегида синтезируют молочную кислоту, меченную в положениях 2, 3:

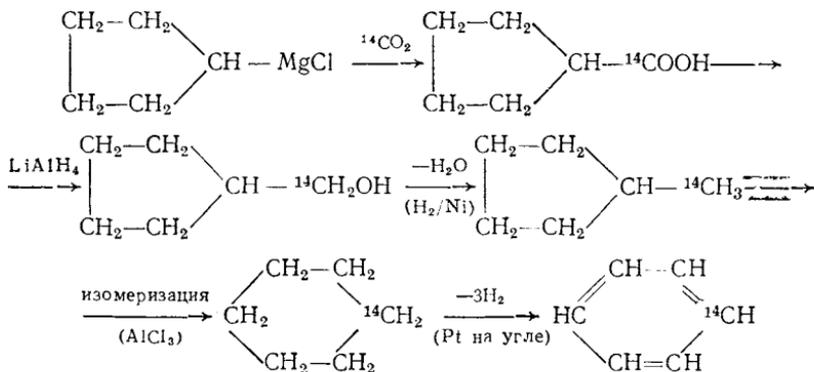


Следует иметь в виду, что используемые в подобных синтезах исходные вещества содержат как радиоактивные атомы ^{14}C , так и стабильные атомы углерода. Так, например, Ba^{14}C_2 состоит из молекул состава BaC_2 , Ba^{14}CC и $\text{Ba}^{14}\text{C}^{14}\text{C}$. Поэтому и синтезируемые соединения также представляют собой смесь молекул разного изотопного состава. Например, в приведенном выше случае получения дважды меченной уксусной кислоты происходит образование молекул состава CH_3COOH , $^{14}\text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{CH}_3^{14}\text{COOH}$ и $^{14}\text{CH}_3^{14}\text{COOH}$. Эта смесь проявляет себя в реакциях как дважды меченная уксусная кислота.

Каталитическая конденсация $^{14}\text{C}_2$ -ацетилена дает меченый бензол:

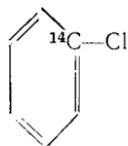


Из синтезированного таким способом бензола можно получать его производные, в которых метка равномерно распределена по всем атомам бензольного кольца. Для получения бензола или его производных, меченных по одному атому углерода, следует выбрать иной путь синтеза, например, взаимодействие $^{14}\text{CO}_2$ с циклопентилмагний-хлоридом:



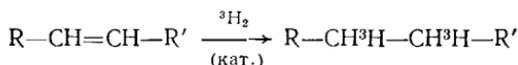
Если в приведенную последовательность реакций добавить реакцию хлорирования метилциклопентана в боковую цепь, то можно получить

хлорбензол, в котором меченый углеродный атом непосредственно связан с атомом хлора:

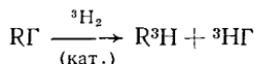


(К этому соединению мы вернемся в дальнейшем, когда речь будет идти об изучении реакции аминирования хлорбензола.)

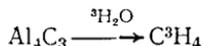
Для введения т р и т и я в органические соединения часто используют каталитическое гидрирование ненасыщенных соединений; например:



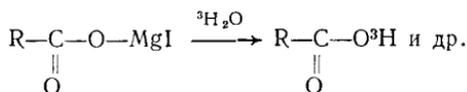
Другой способ синтеза тритийсодержащих соединений, при котором исходным продуктом служит газообразный тритий, — каталитическое дегалогенирование, протекающее по схеме (символом Г обозначают атом галогена)



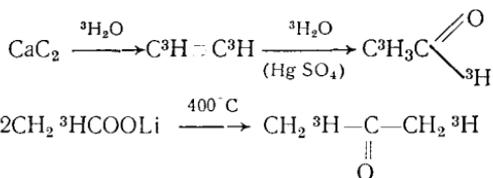
Если источником трития служит тритиевая вода, то для получения содержащих тритий соединений применяют гидролитическое разложение различных веществ, например карбидов



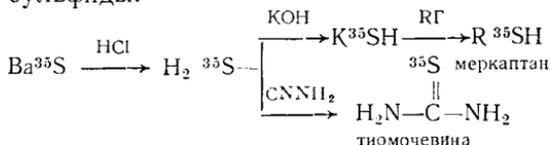
элементоорганических соединений



Следующие два примера иллюстрируют получение многократно меченных по тритию соединений:



С е р у-35 в органические соединения вводят через меркаптаны и тиомочевину, используя в качестве исходных веществ меченые неорганические сульфиды:



Заметим, что при необходимости в одном и том же соединении можно пометить одновременно атомы разных элементов.

2. Специфические радиохимические методы

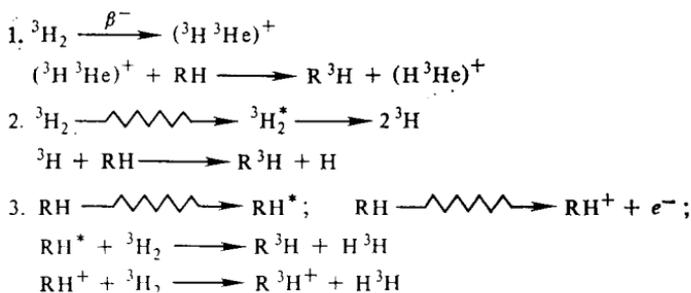
Изотопный обмен. В ряде случаев меченые органические соединения удобно получать, используя реакции изотопного обмена. При этом оказывается возможным вместо химического синтеза с участием радиоактивного вещества провести синтез неактивного соединения, в которое затем уже ввести метку посредством изотопного обмена. Метод чрезвычайно прост, достаточно быстр, в большинстве случаев не требует специальной аппаратуры, может давать хорошие результаты при контакте обменивающихся веществ как в жидкой и газовой, так и в твердой фазах. Как правило, не является сложным и последующее отделение продуктов реакции от исходного меченого вещества. Получение меченых соединений методом изотопного обмена имеет преимущества перед химическими методами синтеза в особенности при получении меченых соединений сложного состава, а также при использовании в качестве индикатора короткоживущего радионуклида.

Применение изотопного обмена для синтеза меченых соединений имеет, конечно, и свои ограничения. Эти ограничения, в частности, связаны с тем, что только немногие атомы в молекуле обычно связаны достаточно лабильно, чтобы вступать в реакции обмена. В тех случаях, когда соединение, которое хотят пометить, содержит несколько обменивающихся атомов одного элемента, метку чаще всего нельзя ввести в определенное место. При этом, если обменивающиеся атомы равноценны, происходит равномерное распределение меченых атомов по всем положениям. В противном же случае удельные активности по каждой из связей (при не очень больших временах протекания изотопного обмена) будут распределены в соответствии с прочностью этих связей.

Следует подчеркнуть, что практический интерес для получения меченых соединений представляют лишь такие реакции изотопного обмена, которые приводят к замещению атомов, не способных в обычных условиях к обратному обмену. Эти реакции с заметной скоростью протекают лишь при достаточно высокой температуре, в присутствии катализаторов или при других специфических условиях. Те атомы, которые слишком легко вступают в реакции изотопного обмена, нет смысла метить, так как это свойство не позволяет однозначно проследить за судьбой метки в химических процессах. Поскольку водород весьма лабилен в группах O—H, S—H, N—H, изотопным обменом целесообразно получать соединения, в которых метка введена по связи C—H.

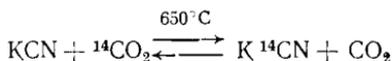
Большое значение, в особенности для синтеза сложных органических (в том числе, биологически активных) соединений, имеет использование метода Вильцбаха, в котором обменные реакции между атомами трития и органической молекулой индуцируются β -распадом трития. Обменный процесс происходит в результате длительного выдерживания подлежащего метке органического вещества в атмосфере

газообразного трития высокой удельной активности. При β -распаде трития молекула ${}^3\text{H}_2$ превращается в ион $({}^3\text{H}{}^3\text{He})^+$. Энергия β -излучения расходуется на возбуждение молекул трития (в результате чего они диссоциируют на атомы), а также на возбуждение и ионизацию органических молекул. Изотопный обмен происходит с участием образующихся реакционноспособных частиц — возбужденных молекул, ионов и атомарного трития — и может быть записан следующим образом (волнистая стрелка означает передачу энергии):

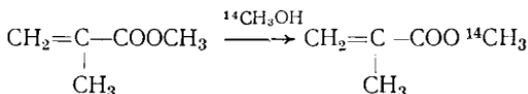


Недостатком метода Вильцбаха является неизбежное образование побочных продуктов, от которых приходится отделять нужное соединение.

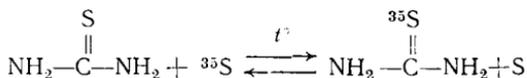
Атомы углерода, входящие в состав органических молекул, часто малоподвижны и в реакции изотопного обмена не вступают. Тем не менее возможны случаи, когда радиоактивный углерод может быть введен в органическую молекулу посредством изотопного обмена. Примером может служить обмен между газообразным ${}^{14}\text{CO}_2$ и расплавом KCN с образованием меченого K^{14}CN :



Часто меченные углеродом-14 органические соединения получают в результате обмена отдельных частей органических молекул. Например:



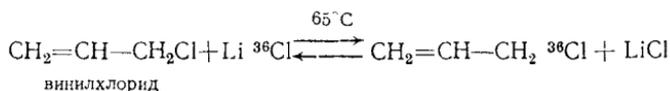
Изотопный обмен нередко используют для получения органических веществ, меченных по сере и галогенам. Классическим примером введения ${}^{35}\text{S}$ в органическое соединение служит синтез меченой тиомочевины:



Синтез осуществляется предельно просто — посредством продолжительного кипячения реакционной смеси, содержащей исходные продукты, в органическом растворителе (в данном случае — в ксило-

ле). Обычный же химический синтез меченой тиомочевины через взаимодействие меченого сероводорода с цианамидом (см. с. 266) гораздо более трудоемок.

Галогенводородные кислоты и их соли (так же как и галогены в молекулярной форме) легко вступают в реакции изотопного обмена с галогенпроизводными углеводов при нагревании. Например:



Метод атомов отдачи. В гл. IV, § 4 было показано, что при протекании ядерных реакций может происходить разрыв химической связи образовавшегося радиоактивного атома с материнской молекулой. В результате последующих реакций атома отдачи с молекулами среды возможно образование меченых органических соединений, получение которых другими путями трудно осуществимо или нецелесообразно.

Достоинством данного метода является быстрота (получение радионуклида и введение его в молекулу соединения происходит в один акт с исключением многостадийного химического синтеза). Существенно также, что образующиеся меченые соединения могут быть выделены практически без носителя. Так, например, при облучении нейтронами раствора молекулярного иода в бензоле получают иодбензол, меченный по иоду, с очень высокой удельной активностью.

Метод атомов отдачи пригоден главным образом для получения соединений, меченных такими радионуклидами, которые образуются при (n, γ)-реакциях (^{36}Cl , ^{82}Br и др.), но в ряде случаев его используют и для синтеза соединений, меченных ^{14}C и T.

При синтезе с использованием эффекта отдачи обычно получают смесь меченых органических соединений. Так, при облучении нейтронами бромусусной кислоты [реакция ^{81}Br (n, γ) ^{82}Br] наряду с мечеными молекулами материнского вещества образуются дибромпроизводные и бромистые алкилы, меченные ^{82}Br . При облучении ацетамида CH_3CONH_2 нейтронами [реакция ^{14}N (n, p) ^{14}C] получают кроме меченого исходного вещества целый ряд других меченых соединений: формальдегид, муравьиную кислоту, метиловый спирт, ацетон, а также более сложные соединения, например диацетилгидразин $\text{CH}_3\text{CONHNHCOCH}_3$ и др. Из бензола, облученного нейтронами в смеси с карбонатом лития [реакция ^6Li (n, α)T], образуются кроме тритированного бензола заметные количества продуктов гидрирования — циклогексена и циклогексадиена. Недостатки методов синтеза, основанных на эффекте отдачи, обусловлены трудностью количественного разделения подобных сложных смесей образующихся веществ при малых выходах каждого из них.

3. Биосинтез

Биосинтез широко используется при введении метки в сложные органические вещества природного происхождения (белки, углеводы,

нуклеиновые кислоты и др.), когда химический синтез невозможен или его трудно осуществить. В меченых соединениях, образующихся при биосинтезе, как правило, радиоактивный индикатор распределяется по всем атомам элемента, который хотят пометить. Важной особенностью биосинтеза является то, что в случае получения меченых соединений с асимметричными атомами углерода он приводит к образованию исключительно *L*-формы.

Примером применения биосинтеза является получение меченых аминокислот с помощью одноклеточных водорослей вида хлорелла, культивируемых на среде, содержащей углерод-14. В ходе биосинтеза ^{14}C концентрируется в белковом веществе хлореллы. Затем проводят кислотный гидролиз этого белка, в результате чего образуются аминокислоты, меченные по углероду.

Другой пример биосинтеза — получение меченой глюкозы и других углеводов в процессе фотосинтеза. Освещенные зеленые листья растущего растения помещают в атмосферу, содержащую меченый диоксид углерода $^{14}\text{CO}_2$. Образовавшиеся меченые сахара выделяют затем из растений, используя обычные химические и биохимические операции. Исходя из меченых сахаров, можно получить и более простые меченые продукты, такие, как этиловый спирт, уксусную кислоту и т. п.

§ 3. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Применение метода радиоактивных индикаторов для изучения механизма органических реакций включает, как правило, следующие этапы. Проводят изучаемую реакцию, используя в качестве одного из исходных веществ органическое соединение, радиоактивная метка в молекуле которого занимает строго определенное положение. Образовавшиеся меченые продукты реакции выделяют, а затем подвергают расщеплению таким образом, чтобы одноименные атомы оказались распределены по различным осколкам расщепляемой молекулы. По результатам измерения содержания радиоактивного индикатора в отдельных осколках молекулы судят о распределении меченых атомов между продуктами расщепления. В результате удается идентифицировать места разрыва или образования химических связей, определить, какое из двух или нескольких альтернативных направлений реакции отвечает истинному, и т. д. Однозначные результаты, однако, могут быть получены лишь в тех случаях, когда исключена вероятность перераспределения радиоактивного индикатора между одноименными атомами вследствие изотопного обмена.

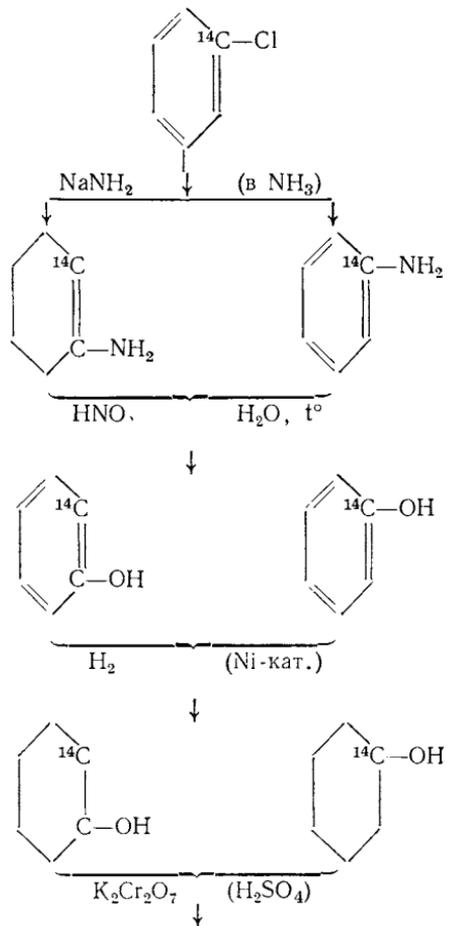
Рассмотрим некоторые характерные примеры.

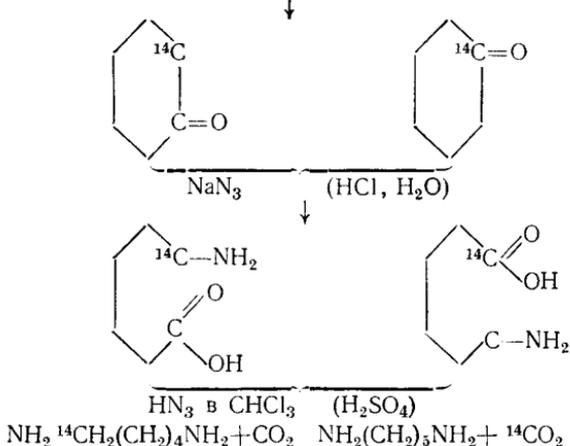
1. Идентификация места разрыва или образования химических связей

Аминирование хлорбензола. Ранее считалось, что при взаимодействии хлорбензола с амидом натрия в жидком аммиаке происходит только замещение хлора на аминогруппу. Позднее была предположена

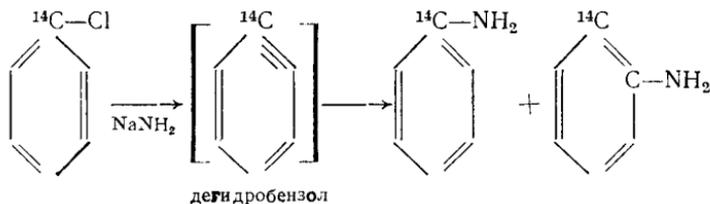
возможность одновременного вхождения аминогруппы в бензольное ядро — в соседнее по отношению к хлору положение. Для подтверждения этого был синтезирован меченый хлорбензол, в котором радиоактивным изотопом ^{14}C был помечен атом углерода, непосредственно связанный с хлором (способ синтеза приведен на с. 265—266).

Ниже приводится последовательность реакций, с помощью которых был обоснован механизм аминирования. Этот пример типичен для случаев, когда требуется установить местонахождение метки в продукте превращения для того, чтобы идентифицировать место разрыва или образования химических связей. В частности, приводимая ниже схема исследования продуктов реакции, образующихся в результате аминирования меченого хлорбензола, построена таким образом, чтобы можно было выделить (в виде CO_2) как атомы углерода, которые были непосредственно связаны с атомами хлора в хлорбензоле, так и атомы углерода, находящиеся в соседнем положении по отношению к связанным с хлором атомам:

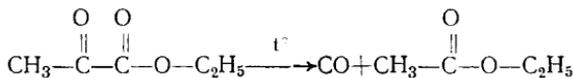




Продукты расщепления CO_2 и $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ содержали приблизительно по 50% введенного радиоактивного углерода, на основании чего и было сделано заключение о равновероятности обоих путей реакции. Позднее было показано, что равновероятность двух направлений реакции аминирования хлорбензола обусловлена образованием промежуточного продукта — дегидробензола — с тройной связью между атомами углерода в ядре. Из структуры этого соединения ясно, что аминогруппа может с равной вероятностью присоединиться к любому «концу» тройной связи:

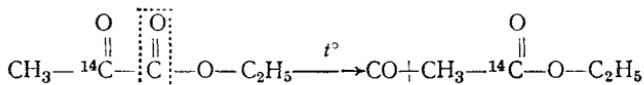


Пиролиз эфиров пировиноградной кислоты. При термическом разложении этилового эфира пировиноградной кислоты образуются CO и уксусноэтиловый эфир:



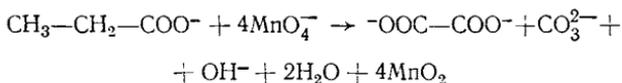
Необходимо было выяснить, от какой части молекулы отщепляется при реакции CO — от кетонной или от карбоксильной группы. Изучение механизма реакции проводилось следующим образом. Сначала по схеме, приведенной на с. 264, был синтезирован исходный эфир пировиноградной кислоты, меченный в кетонной группе, $\text{CH}_3^{14}\text{COCOO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Меченый эфир подвергли пиролизу, выделившийся CO окислили до CO_2 , а последний эфир подвергли пиролизу, поглотивший раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$. В осадке BaCO_3 не было обнаружено активности; вся радиоактивность оказалась сосредоточенной в уксусной кислоте, которая образовыва-

лась при гидролизе уксусноэтилового эфира. Таким образом, было найдено, что при пиролизе эфира CO образуется исключительно из карбоксильной группы, и, следовательно, реакция протекает по схеме

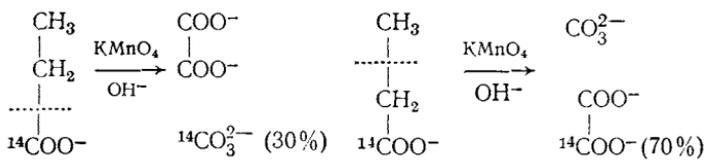


Окисление алифатических кислот. Метод радиоактивных индикаторов позволил получить ценные сведения, касающиеся механизма реакций окисления органических веществ.

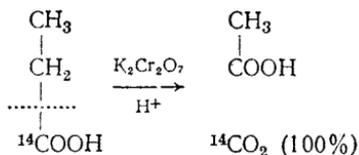
Мягкое окисление алифатической кислоты в водном растворе приводит к образованию CO₂ и кислоты с меньшим, чем у исходной, числом углеродных атомов в скелете. Так, окисление пропионовой кислоты перманганатом в щелочном растворе протекает по следующей схеме:



Для понимания механизма процесса важно установить, где происходит разрыв связей в углеродной цепочке, или, иначе говоря, каково происхождение карбонат-иона: образуется ли он из углерода карбоксильной группы окисляемой кислоты или в результате окисления других углеродных атомов цепи. Для решения этого вопроса провели окисление пропионовой кислоты, меченной ¹⁴C в карбоксильной группе. Образовавшийся оксалат-ион осадили в виде оксалата кальция, а карбонат-ион — в виде карбоната бария. Измерения показали, что около 30% исходной активности перешло в карбонат бария и около 70% — в оксалат кальция. Следовательно, отношение вероятностей разрыва связей CH₂—COO и CH₃—CH₂ равно 3/7:

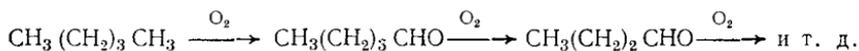


Аналогичным образом было изучено окисление пропионовой кислоты под действием дихромата калия в кислом растворе. Здесь механизм иной: разрыв связей идет исключительно между COOH и CH₂, в результате чего вся радиоактивность сосредоточивается в CO₂; другим продуктом реакции является неактивная уксусная кислота:



Окисление углеводов. Согласно существовавшим ранее представлениям, молекула углеводорода начинает окисляться с конца

углеродной цепи, образуя альдегид. Последний, реагируя с кислородом, образует CO , H_2O и альдегид с числом атомов углерода на единицу меньшим, чем в первом, и т. д., т. е. по мере окисления углеводорода должен образовываться ряд альдегидов с постепенно укорачивающейся углеродной цепью (механизм так называемого «деструктивного окисления»):

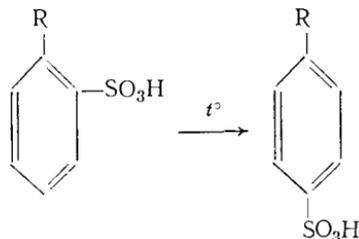


В соответствии с этой схемой формальдегид, например, может образоваться только за счет окисления конечного углеродного атома окисляемой молекулы.

Для проверки механизма деструктивного окисления были синтезированы, а затем подвергнуты окислению пропан, *n*-бутан и *n*-пентан, содержащие радиоактивный изотоп углерода ^{14}C в различных участках углеродного скелета. Из продуктов окисления выделяли HCHO , а также CH_3CHO и измеряли их удельные активности. Если бы механизм деструктивного окисления действительно имел место, то, например, вероятность образования меченого формальдегида из 1- ^{14}C -пентана была бы много больше, чем вероятность образования его из 2- ^{14}C -пентана. В действительности результаты исследования показали, что формальдегид образуется из всех атомов углерода с примерно равной вероятностью. Таким образом, механизм деструктивного окисления был отвергнут (и заменен впоследствии радикально-цепной теорией окисления углеводородов).

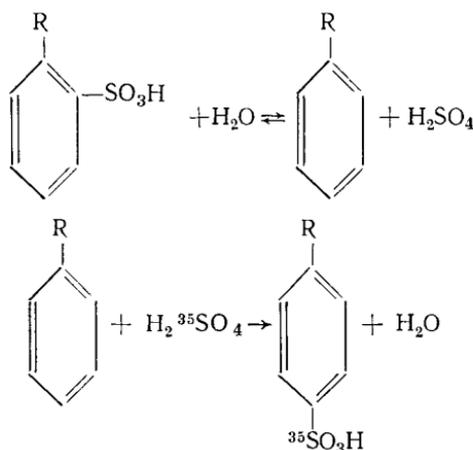
Молекулярные перегруппировки. При исследовании механизма реакций, связанных с перегруппировками атомов или атомных групп в органической молекуле, одним из узловых является вопрос, каким способом протекает изучаемая реакция: внутримолекулярно, межмолекулярно или в ней принимают участие молекулы среды. Существенно также выяснить, какие именно атомы или группы атомов перегруппировываются, а также пути их перемещения. Метод радиоактивных индикаторов позволяет ответить на все эти вопросы.

Перегруппировка ароматических сульфокислот. Один из простейших видов перегруппировки происходит при нагревании ароматических сульфокислот в водном растворе. Результатом перегруппировки является миграция сульфогруппы из ортоположения (по отношению к заместителю) в паразоложение:

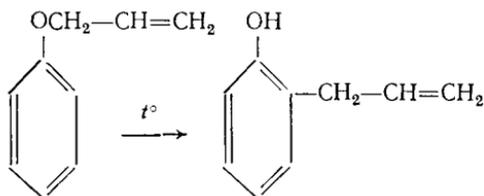


Предполагались два возможных механизма перегруппировки: либо внутримолекулярный перенос сульфогруппы, либо ее переход

в водный раствор и последующее вторичное «сульфирование» бензольного ядра в параположение (гидролитический механизм). Проведение перегруппировки в водном растворе, содержащем небольшое количество меченой серной кислоты $H_2^{35}SO_4$, позволило разрешить этот вопрос. Выделенная после реакции парасульфокислота оказалась радиоактивной, что свидетельствовало в пользу гидролитического механизма перегруппировки:

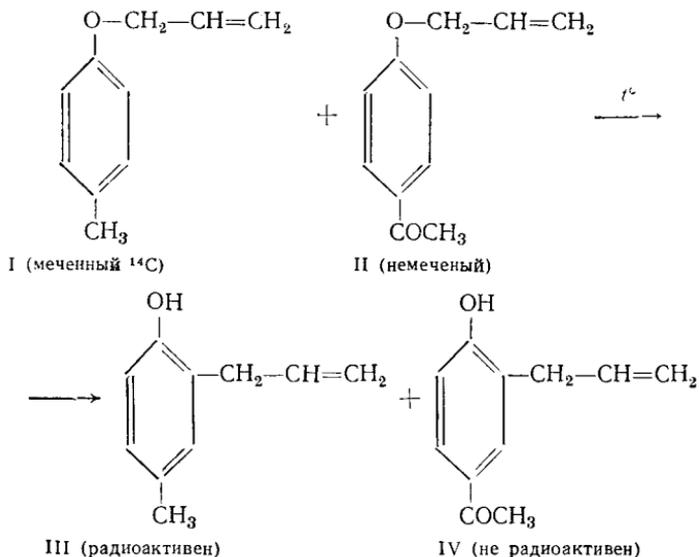


Перегруппировка Кляйзена. К этому виду относятся перегруппировки фенолаллиловых эфиров, которые при пиролизе превращаются в аллилфенолы, например:



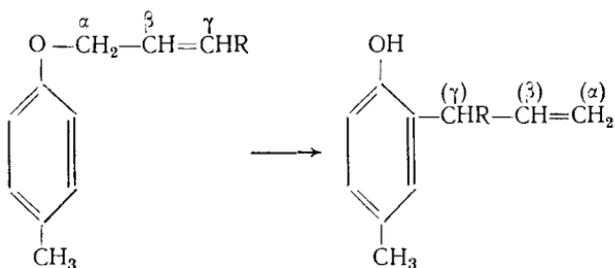
Результатом перегруппировки является миграция аллильного радикала от кислородного атома к атому углерода бензольного ядра — в ортоположение (если оно не занято) или в параположение (если заняты оба ортоположения).

Для решения вопроса, каков механизм перегруппировки — внутри- или межмолекулярный — были выбраны два эфира, имеющие близкие скорости перегруппировки: аллиловый эфир паракрезолола (I) и пара-ацетиаллилфениловый эфир (II), причем эфир (I) был помечен углеродом-14 в аллильной группе, а эфир (II) был немеченый. Затем был проведен пиролиз смеси этих эфиров, продукты термической перегруппировки (III) и (IV) были разделены, после чего определили активность каждого из них. Вся активность оказалась сосредоточенной в 2-аллил-4-метилфеноле (III) — продукте превращения меченого эфира I, а 2-аллил-4-ацетилфенол (IV) — продукт превращения эфира II — практически не содержал радиоактивных атомов углерода:



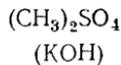
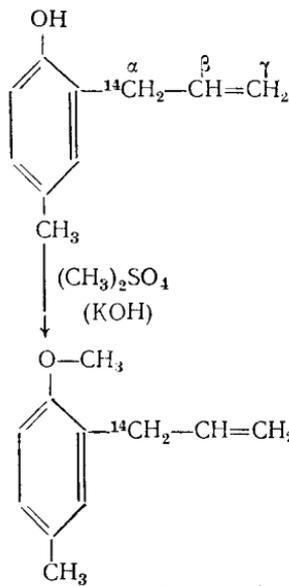
Таким образом, был доказан внутримолекулярный механизм перегруппировки Кляйзена, ибо, если бы перегруппировка сопровождалась отщеплением мигрирующей атомной группы, содержащей радиоактивный изотоп, от исходной молекулы, радиоактивность неизбежно должна была бы обнаружиться и в молекулах продукта (IV).

Оставалось неясным, сопровождается ли перегруппировка Кляйзена в ортоположение инверсией*, заключающейся в том, что мигрирующая цепочка атомов присоединяется к фенильному радикалу своим свободным концом, т. е. порядок атомов в боковой цепи исходного и конечного продуктов оказывается противоположным:

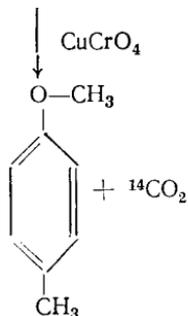
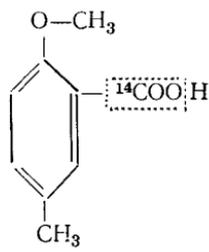
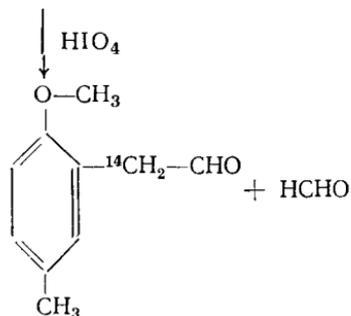
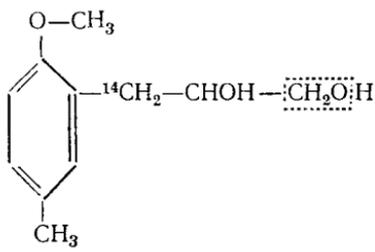


Проведение перегруппировки с исходным эфиром I, меченным ^{14}C в γ -положении, и последующая идентификация местонахождения метки в образовавшемся продукте позволили обнаружить инверсию при перегруппировке в ортоположение. Ниже приводится схема последовательных реакций, с помощью которых было определено положение метки в эфире III — продукте перегруппировки эфира I:

* Перегруппировка Кляйзена в параположение происходит без инверсии.



OsO₄ (мягкое окисление) KMnO₄ (глубокое окисление)



Таким образом, было показано, что ¹⁴C в продукте перегруппировки связан с атомом углерода бензольного ядра, т. е. находится в боковой цепи уже не в γ-, а в α-положении. Это является доказательством наличия инверсии при перегруппировке Кляйзена в ортоположение.

2. Использование метода изотопного обмена

Сопоставление данных о сравнительной подвижности отдельных атомов и атомных групп в органической молекуле дает ценную информацию относительно характера связи, существующей между атомами в различных частях молекулы, и реакционной способности органического соединения в целом. Для решения подобных вопросов часто используют метод изотопного обмена. Так как принцип метода подробно изложен в гл. III, а применение его в органической химии не вносит каких-либо специфических черт, ограничимся здесь лишь несколькими характерными примерами.

Важные сведения относительно прочности связей в органической молекуле и подвижности тех или иных атомов в ней дает изучение кинетики изотопного обмена: быстрый обмен при комнатной температуре почти всегда свидетельствует о лабильности связи. Так, с помощью тритиевой метки было показано, что в соединениях типа аллилов $R-CH=CH-CH_3$ скорость обмена водородных атомов, связанных с атомами углерода группы $C=C$, значительно выше, чем скорость обмена (при той же температуре) атомов водорода, связанных с другими углеродными атомами.

Различают два основных типа органических реакций: гетеролитические (ионные) и гомолитические. Гомолитические реакции характеризуются разрывом электронных пар в реагирующих молекулах и протекают либо через стадию образования промежуточного продукта, распадающегося с разрушением старых и образованием новых связей, либо через взаимодействие свободных радикалов. Примером применения радиоактивных индикаторов для изучения механизмов гомолитических реакций может служить исследование изотопного обмена диарильных производных ртути, меченной радиоактивным изотопом ^{203}Hg .

Задача состояла в том, чтобы выяснить, происходит ли изотопный обмен через стадию образования свободных радикалов или каким-либо другим способом. Для этого была проведена реакция изотопного обмена между ^{203}Hg и несимметричным диарильным соединением ртути $Ar-Hg-Ar'$, затем идентифицированы продукты реакции и измерена их радиоактивность. Если бы изотопный обмен сопровождался образованием свободных радикалов, должна была образоваться смесь симметричных и несимметричных меченых диарильных соединений ртути: $Ar-Hg-Ar$, $Ar-Hg-Ar'$ и $Ar'-Hg-Ar'$. В действительности, в реакционной смеси после обмена были обнаружены лишь несимметричные меченые соединения ртути:

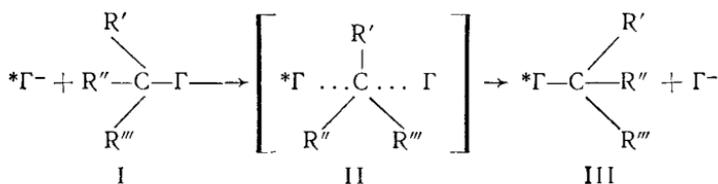


Таким образом, гипотеза о свободнорадикальном механизме реакции изотопного обмена в рассматриваемом случае не подтвердилась.

Среди гетеролитических реакций важное место занимают реакции нуклеофильного замещения, к числу которых относятся многие реакции изотопного обмена. Поэтому работы по изучению изотопного обмена сыграли важную роль в выяснении закономерностей реакций нуклеофильного замещения.

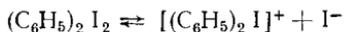
Исследование изотопного обмена между алкилгалогенидами RГ и галогенид-ионом Г⁻ (с использованием брома и иода, меченных соответствующими радиоактивными изотопами) показало, что замещение идет по механизму биомолекулярной реакции. Было установлено, что скорость реакции обмена уменьшается с увеличением длины цепи алкильного радикала (СН₃Г > С₂Н₅Г > *n*-С₃Н₇Г > *n*-С₄Н₉Г), а также при переходе от алкилгалогенида с линейной цепочкой атомов к алкилгалогенидам с разветвленным алкильным радикалом.

Одной из интересных особенностей реакций нуклеофильного замещения является то, что они иногда сопровождаются вальденовским обращением. При этом происходит превращение оптически активного вещества (I) в его энантиомер (III):



Если каждый элементарный акт обмена сопровождается инверсией, естественно ожидать, что скорость изменения оптической активности галогеналкила должна совпадать со скоростью обмена атомами галогена. Исследование изотопного обмена между оптически активным вторичным алкилиодидом (R' = С₆Н₁₃, R'' = СН₃, R''' = Н) и меченым иодидом калия (в безводном ацетоне) показало, что, действительно, скорость рацемизации и скорость изотопного обмена одинаковы, т. е. каждый элементарный акт замещения изменяет конфигурацию молекулы, что предполагает переход через промежуточное состояние II. Таким образом, с помощью метода радиоактивных индикаторов было доказано, что реакции нуклеофильного замещения идут через соответствующее переходное состояние.

Изотопный обмен может быть применен также для определения равноценности одноименных атомов в органической молекуле. Примером органического соединения, содержащего неравноценные атомы одного элемента, может служить дифенилиодонийиодид. Оказывается, что к изотопному обмену с меченым иодид-ионом в спиртовом растворе способен только один атом иода, входящий в состав (С₆Н₅)₂I₂. Этот атом иода отщепляется от молекул (С₆Н₅)₂I₂ путем ионизации



На основании проделанных опытов был сделан вывод, что (С₆Н₅)₂I₂ представляет собой полярное соединение [(С₆Н₅)₂I⁺][I⁻].

§ 4. ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Метод изотопного разбавления в органической химии. Метод изотопного разбавления (см. гл. VI, § 3, 2) широко используется при анализе сложных и трудно разделяемых смесей органических веществ, в особенности близких по свойствам. Например, определение амино-

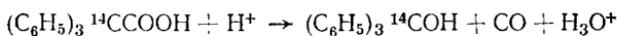
кислотного состава белков в значительной мере облегчилось в результате применения метода изотопного разбавления.

В состав природных белков, как известно, входит около 20 различных аминокислот общей формулы $R-\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{COOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$, очень близких

по химическим свойствам. Анализ с помощью метода изотопного разбавления позволяет избежать необходимости полного количественного разделения компонентов смеси. Исследуемый белок подвергают гидролизу, после чего в полученный раствор добавляют известное количество одной из аминокислот, предварительно меченной радиоактивным углеродом. (Заметим, что в данном случае молекулы не обязательно должны содержать метку в строго определенном положении.) В растворе меченая аминокислота равномерно смешивается с аналогичной немеченой кислотой белка, после чего проводится частичное выделение из раствора исследуемой аминокислоты. Определив активность и массу выделенной порции аминокислоты, рассчитывают содержание данной аминокислоты в белке.

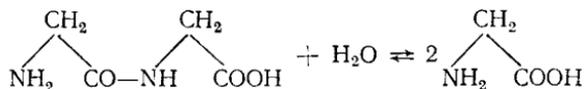
Изучение кинетики органических реакций. Как известно, многие реакции с участием органических соединений протекают через ряд быстро чередующихся стадий с образованием промежуточных продуктов, которые часто трудно идентифицировать, а тем более выделить. В то же время подтверждение образования таких продуктов в изучаемом процессе часто позволяет обосновать тот или иной механизм химических превращений, выбрать из альтернативных направлений течения процесса те, которые имеют место в действительности. В решении этих вопросов большую роль играет кинетический изотопный метод М. Б. Неймана, принципиальные основы которого и примеры применения были даны в гл. VII, § 7, 3.

Полезные сведения о механизме реакций могут быть получены путем изучения кинетических изотопных эффектов (см. гл. IV, § 5). Этот способ в ряде случаев дает информацию о том, разрыв каких связей происходит (или не происходит) на стадии, определяющей скорость реакции в целом. Так, в отсутствие изотопного эффекта при декарбонилировании 2- ^{14}C -трифенилуксусной кислоты



показало, что разрыв связей между атомами углерода не определяет скорость реакции.

Соотношение скоростей прямой и обратной реакций в изучаемом равновесном процессе также может быть определено методом радиоактивных индикаторов. Примером может служить реакция гидролитического разложения дипептида на две молекулы глицина:



Равновесие этого процесса в водном растворе сдвинуто настолько далеко вправо, что обнаружить обратную реакцию (реакцию син-

теза дипептида) обычными химическими методами невозможно. Однако, если вести гидролиз дипептида в присутствии небольшого количества меченого ^{14}C глицина, в выделенном после реакции дипептиде можно обнаружить радиоактивность. По полученным данным можно определить и скорости подобных реакций, обратимых лишь в очень малой степени.

ВОПРОСЫ

1. Почему в качестве индикатора при изучении органических реакций не используют радиоактивные изотопы кислорода и азота?

2. С какими особенностями связано применение трития в органической химии?

3. Какие ядерные реакции используют для получения радионуклидов ^{14}C и ^3H ? Какие вещества служат исходными продуктами при получении органических соединений, меченных ^{14}C и ^3H ?

4. Какие методы синтеза пригодны для получения меченых органических соединений, молекулы которых содержат радиоактивную метку в строго определенном положении?

5. Для решения каких задач органической химии можно использовать соединения, радиоактивную метку в молекуле которых несет любой из атомов данного вида?

6. Назовите основные особенности получения органических веществ, меченных радиоактивными изотопами, методами прямого химического синтеза.

7. Приведите примеры способов введения в органическую молекулу радиоактивных изотопов углерода, трития, серы методами прямого химического синтеза.

8. Каковы преимущества и недостатки введения радиоактивной метки посредством изотопного обмена?

9. Приведите примеры получения меченых органических соединений изотопным обменом.

10. Какие меченые соединения целесообразно получать путем биосинтеза?

11. Каковы преимущества и недостатки получения меченых органических соединений методом атомов отдачи?

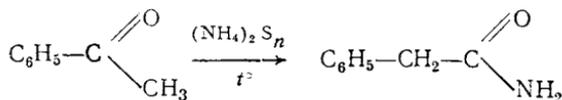
12. Приведите примеры получения меченых органических соединений методом атомов отдачи.

13. Приведите примеры использования радиоактивных индикаторов для изучения механизма: а) молекулярных перегруппировок; б) реакций окисления.

14. Приведите примеры использования метода изотопного обмена для изучения прочности связей в органических соединениях и механизма органических реакций.

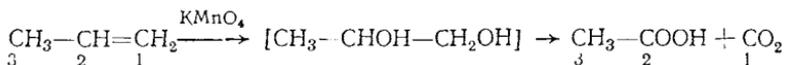
15. Исходя из $^{14}\text{CO}_2$, предложите схему синтеза уксусной кислоты, меченой по углероду в карбоксильной группе, и приведите схему реакций для установления положения метки в этой кислоте.

16. Установлено, что при нагревании ацетофенона в пиридине до 170°C под действием многосернистого аммония 80% исходного вещества превращается в фенилацетамид:



Предложите схему проведения эксперимента с использованием радиоактивных индикаторов, позволяющего ответить на вопрос, из какой части исходной молекулы (из кетонной или метильной группы) переходит углерод в амидную группу CONH_2 .

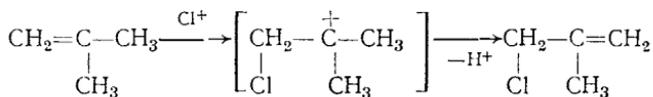
17. При окислении пропена перманганатом калия в кислой среде получается уксусная кислота и диоксид углерода. Можно предположить, что в качестве промежуточного продукта образуется пропиленгликоль; в дальнейшем происходит разрыв связи между первым и вторым атомами углерода:



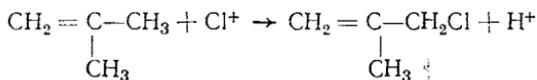
Предложите схему эксперимента с использованием ^{14}C , который мог бы подтвердить предложенный механизм.

18. При хлорировании на свету 2-метилпропена образуется 3-хлор-2-метил-1-пропен. Возможно два альтернативных варианта механизма реакции:

1) образующийся при диссоциации хлора ион Cl^- присоединяется по двойной связи с образованием промежуточного продукта — карбкатиона, который после отщепления протона превращается в конечный продукт:



2) имеет место прямое вытеснение водорода метильной группы ионом хлора:



Предложите план эксперимента с использованием радиоактивных индикаторов, позволяющего получить однозначный ответ относительно механизма данной реакции.

К гл. I

Мурин А. Н. Физические основы радиохимии. — М.: Высшая школа, 1971.
Ракобильская И. В. Ядерная физика. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. **Фридлендер Г., Кеннеди Дж., Миллер Дж.** Ядерная химия и радиохимия. — М.: Мир, 1967, гл. I—IV.

К гл. II

Белоусов А. С. Счетчики элементарных частиц. — М.: Наука, 1972.
Левин В. Е., Хамьянов Л. П. Регистрация ионизирующих излучений. — М.: Атомиздат, 1973. **Прайс В.** Регистрация ядерного излучения. — М.: ИЛ, 1960.
 Руководство к практическим занятиям по физическим основам радиохимии/ Под ред. Ан. Н. Несмеянова. — М.: Химия, 1971.

К гл. III

Нефедов В. Д., Торопова М. А., Кривохатская И. В., Синотова Е. Н. Радиоактивные изотопы в химических исследованиях. — Л.—М.: Химия, 1965, гл. I. **Несмеянов Ан. Н.** Радиохимия. — М.: Химия, 1978, гл. I. Радиохимия и химия ядерных процессов/ Под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, В. П. Шведова. — Л.: Госхимиздат, 1960, гл. IV. **Фридлендер Г., Кеннеди Дж., Миллер Дж.** Ядерная химия и радиохимия. — М.: Мир, 1967, гл. VII.

К гл. IV

Бродский А. И. Химия изотопов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. **Несмеянов Ан. Н.** Радиохимия. — М.: Химия, 1978, гл. 3—5. Радиохимия и химия ядерных процессов/ Под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, В. П. Шведова. — Л.: Госхимиздат, 1960, гл. I—III, V—VI. **Старик И. Е.** Основы радиохимии. — Л.: Наука, 1969.

К гл. V

Несмеянов Ан. Н. Радиохимия. — М.: Химия, 1978, гл. 8. **Перри С., Амос Р., Брюер П.** Практическое руководство по жидкостной хроматографии. — М.: Мир, 1974. **Сенявин М. М.** Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. — М.: Химия, 1980. Справочник по экстракции/ Под общей ред. А. М. Розена. — М.: Атомиздат. Том 1 — 1976, том 2 — 1977, том 3 — 1978. Физико-химические методы анализа/ Под ред. В. Б. Алесковского и К. Б. Яцимирского. — Л.: Химия, 1971.

К гл. VI

Кузнецов Р. А. Активационный анализ. — М.: Атомиздат, 1974. **Маслов И. А., Лукницкий В. А.** Справочник по нейтронному активационному анализу. — Л.: Наука, 1971. **Марьямов Б. М.** Радиометрическое титрование. — М.: Атомиздат 1971. **Михеева Л. М., Михеев Н. Б.** Радиоактивные изотопы в аналитической химии. — М.: Атомиздат, 1961. **Тельдеш Ю., Браун Т., Кирш М.** Анализ методом изотопного разбавления. — М.: Атомиздат, 1975. **Тустановский В. Т.** Оценка точности и чувствительности активационного анализа. — М.: Атомиздат, 1976. **Фиалков Ю. Я.** Применение изотопов в химии и химической промышленности. — Киев: Техніка, 1975, гл. 10.

К гл. VII

Нейман М. Б., Гал Денсе. Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике. Кинетический изотопный метод. — М.: Наука, 1970. **Несмеянов Ан. Н.** Давление пара химических элементов. — М.: Изд-во АН СССР,

1961. Несмеянов А. Н., Радиохимия. — М.: Химия, 1978, гл. 20.
Нефедов В. Д., Торопова М. А., Кривохатская И. В., Синотова Е. Н. Радиоактивные индикаторы в химических исследованиях. — Л. — М.: Химия, 1965, гл. IV. Рогинский С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. Руководство к практическим занятиям по радиохимии/ Под ред. А. Н. Несмеянова. — М.: Химия, 1980.
Фрумкин А. Н. и др. Двойной слой и электродная кинетика. — М.: Наука, 1981, гл. 7.

К гл. VIII

Меррей А., Уильямс Д. А. Синтезы органических соединений с изотопами углерода. — М.: ИЛ, 1961. Несмеянов А. Н. Радиохимия. — М.: Химия, 1978, гл. 17, 18. Нефедов В. Д., Торопова М. А., Кривохатская И. В., Синотова Е. Н. Радиоактивные изотопы в химических исследованиях. — Л. — М.: Химия, 1965, гл. V. Эванс Э. Третий и его соединения. — М.: Атомиздат, 1970.

Таблицы П.1—П.5, на которые делаются ссылки в данном учебном пособии, см. в кн.: «Радиоактивные индикаторы в химии. Проведение эксперимента и обработка результатов». М., Высшая школа, 1977.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение. Метод радиоактивных индикаторов	5
Глава I. Радиоактивность	7
§ 1. Типы ядерных превращений	7
1. Стабильные и радиоактивные ядра (7). 2. α -Распад (9). 3. β -Превраще- ния (10). 4. Изомерный переход и другие виды ядерных превращений (14).	
§ 2. Взаимодействие излучения с веществом	15
1. Эффекты, сопровождающие прохождение излучения через вещество (15). 2. Поглощение α -частиц (17). 3. Ослабление β -излучения (18). 4. Ослабле- ние γ -излучения (25).	
§ 3. Законы радиоактивных превращений	29
1. Основной закон распада (29). 2. Абсолютная активность и единицы ак- тивности. Регистрируемая активность (30) 3. Период полураспада и сред- няя продолжительность жизни (32). 4. Определение периода полураспада (постоянной распада) (33). 5. Накопление радионуклида (37). 6. Радиоак- тивные равновесия (41).	
§ 4. Ядерные реакции	43
1. Общие сведения о ядерных реакциях (43). 2. Расчет выходов ядерных реакций (47). 3. Использование ядерных реакций для получения радио- нуклидов (50).	
Вопросы	54
Глава II. Регистрация излучения	55
§ 1. Общие положения	55
§ 2. Ионизационные методы	57
1. Ионизационные камеры и счетчики (58). 2. Принцип работы газовых счетчиков (61). 3. Счетная характеристика счетчиков (62). 4. Фон и разре- шающее время счетчиков (64). 5. Пропорциональные счетчики (66). 6. Счет- чики Гейгера—Мюллера (67). 7. Полупроводниковые детекторы (73).	
§ 3. Сцинтилляционные методы	75
1. Принципы конструкции регистрирующей аппаратуры со сцинтилляцион- ными детекторами (75). 2. Механизм регистрации (76). 3. Классификация сцинтилляторов. Характеристика основных сцинтилляторов (79). 4. Фон и счетная характеристика сцинтилляционного счетчика (80). 5. Выбор опти- мального режима работы сцинтилляционного счетчика (82).	
§ 4. Лабораторные установки для регистрации излучения	84
§ 5. Сцинтилляционная γ -спектроскопия	88
§ 6. Авторадиографические методы	93
Вопросы	96
Глава III. Изотопный обмен	97
§ 1. Общие положения	97
§ 2. Причины протекания изотопного обмена. Равнораспределение изотопов	100
§ 3. Кинетика гомогенного изотопного обмена	101
§ 4. Механизмы реакций изотопного обмена	108
§ 5. Использование реакций гомогенного изотопного обмена для вы- яснения химической природы соединений	110
§ 6. Гетерогенный изотопный обмен	111
Вопросы	113
Глава IV. Особенности поведения радиоактивных веществ	113
§ 1. Общие положения	113
§ 2. Особенности поведения веществ в ультраразбавленных раство- рах	115

1. Микро и макрокомпонент (115). 2. Коллоидообразование (116). 3. Адсорбция радионуклидов (118). 4. Соосаждение и сокристаллизация микроколичеств радиоактивных веществ (122). 5. Особенности электрохимического поведения соединений в ультраразбавленных растворах (125).

§ 3.	Радиационные эффекты	127
§ 4.	Эффекты, обусловленные радиоактивной отдачей. Химия горячих атомов	128
§ 5.	Изотопные эффекты	132
Вопросы	134
Глава V. Методы выделения, разделения и концентрирования радионуклидов		135
§ 1.	Общие положения	135
§ 2.	Методы экстракции	140
	1. Основные определения (140). 2. Виды экстракционных равновесий (141). 3. Количественные расчеты при экстракции (145). 4. Проведение экстракции (150).	
§ 3.	Методы хроматографии	150
	1. Ионообменная хроматография (151). 2. Практические вопросы ионообменных разделений (159). 3. Жидкостная распределительная хроматография (161). 4. Бумажная хроматография (163). 5. Тонкослойная хроматография (164). 6. Осадочная хроматография (164)	
§ 1.	Электрохимические методы	165
	1. Электрохимическое (бестоковое) осаждение (165) 2. Электролиз (165). 3. Электрофорез (166)	
§ 5.	Другие методы	166
Вопросы	168
Глава VI. Применение радионуклидов в аналитической химии		169
§ 1.	Общие положения	169
§ 2.	Анализ с использованием природной радиоактивности	171
§ 3.	Анализ с использованием искусственной радиоактивности	174
	1. Определение содержания вещества по известной удельной активности (174). 2. Метод изотопного разбавления (177). 3. Методы, основанные на стехиометрических реакциях (182)	
§ 4.	Методы, основанные на протекании ядерных реакций	189
	1. Активационный анализ (189). 2. Анализ по поглощению нейтронов (198)	
§ 5.	Анализ, основанный на эффекте обратного рассеяния β -излучения	200
Вопросы	201
Глава VII. Применение радиоактивных индикаторов в неорганической и физической химии		203
§ 1.	Определение растворимости малорастворимых веществ	203
	1. Принципы метода и основные этапы работы (203). 2. Некоторые специальные случаи (211)	
§ 2.	Определение произведения растворимости малорастворимых соединений	213
§ 3.	Определение давлений (плотностей) насыщенных паров	214
	1. Общие положения (214). 2. Определение давлений паров в статических условиях (215). 3. Кинетические методы определения давления пара (218). 4. Определение давления пара с помощью изотопного обмена (220)	
§ 4.	Определение коэффициентов диффузии (самодиффузии) в твердых телах и жидкостях	220
§ 5.	Определение поверхностей	225
§ 6.	Исследование закономерностей распределения микрокомпонента между двумя фазами	230
	1. Общие положения (230). 2. Определение состава и констант образования комплексов (231). 3. Установление химической природы атомов и изучение химических свойств элементов методами распределения (236)	
§ 7.	Использование радиоактивных индикаторов в химической кинетике	238
	1. Определение констант скоростей обратных реакций при равновесии (238). 2. Изучение кинетики реакции газов с твердыми веществами (240). 3. Кинетический изотопный метод (241)	
§ 8.	Изучение гетерогенного катализа	246
	1. Изотопные методы исследования поверхности катализаторов (246). 2. Изучение промотирования и отравления катализаторов (249)	

§ 9. Использование радиоактивных индикаторов в электрохимии . . .	250
1. Изучение адсорбции на электроде (251). 2. Определение чисел переноса (255)	
Вопросы	259
Глава VIII. Применение радиоактивных индикаторов в органической химии	261
§ 1. Общие положения	261
§ 2. Получение меченых органических соединений	262
1. Прямой химический синтез (263). 2. Специфические радиохимические методы (267). 3. Биосинтез (269)	
§ 3. Изучение механизма органических реакций	270
1. Идентификация места разрыва или образования химических связей (270). 2. Использование метода изотонного обмена (278)	
§ 4. Другие области применения	279
Вопросы	281
Литература	283