



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ОСНОВЫ РАДИОХИМИИ

КАЛМЫКОВ СТЕПАН НИКОЛАЕВИЧ
БАДУН ГЕННАДИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ
АЛИЕВ РАМИЗ АВТАНДИЛОВИЧ
ПЕТРОВ ВЛАДИМИР ГЕННАДЬЕВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
ДЕЦ ЕЛИЗАВЕТУ АЛЕКСАНДРОВНУ



СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1. Основные понятия радиохимии. Часть 1	7
Радиоактивность и нуклидная карта	7
Устойчивость ядер	8
Альфа-распад	9
γ -распад	13
Закон радиоактивного распада	16
Лекция 2. Основные понятия радиохимии. Часть 2	17
Курение и полоний-210	17
Некоторые основные понятия	17
Схемы распадов	19
Основной закон радиоактивного распада	21
Радиоактивное равновесие	22
Соотношение между массой и радиоактивностью	25
Взаимодействие излучения с веществом	25
Лекция 3. Детектирование ионизирующих излучений. Часть 1	29
Кратко о взаимодействии излучения с веществом	29
Детекторы ядерного излучения	30
Ионизационные детекторы	31
Эффективность регистрации	33
Формирование спектра	34
Ход анализа	37
Лекция 4. Детектирование ионизирующих излучений. Часть 2	39
IUPAC Периодическая таблица изотопов	39
Основные аспекты предыдущей лекции	39
Взаимодействие корпускулярного излучения с веществом	40
Основы метода жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии	40
Сцинтилляционные спектрометры	42
Альфа-спектрометрия	45

Сравнение различных видов спектрометрии (на примере определения содержания Рb-210).....	45
Критерии выбора метода определения радионуклидов	46
Основы радиоаналитической химии	47
Идентификация источников поступления искусственных радионуклидов	48
Лекция 5. Ядерные реакции. Производство радионуклидов.....	50
Ядерные реакции	50
Энергетика ядерных реакций	52
Типичный механизм ядерных реакций	53
Резонансные процессы.....	53
Реакции под действием нейтронов	55
Производство радионуклидов.....	56
Получение радионуклидов без носителя на реакторах	57
Расчет наработанной активности.....	57
Лекция 6. Радиационная безопасность. Часть 1	59
Первые жертвы радиоактивного излучения. Радиация вокруг нас и опасность радиоактивного излучения	59
Радиационно-химический выход. Радиоллиз воды и его последствия.....	60
Устойчивость клеток к облучению.....	61
Различные определения доз	62
Фотонное взаимодействие и взаимодействие γ -излучения с веществом	65
Керма в воздухе и ткани	66
Последствия облучения. Нормы и правила радиационной безопасности.....	67
Лекция 7. Радиационная безопасность. Часть 2. Изотопный обмен	69
Керма (K) и ее связь с поглощенной дозой.....	69
Мощность дозы от точечного источника γ -излучения	69
Принципы радиационной безопасности, допустимые пределы доз	70
Защита от излучения на рабочем месте	72
Расчет дозы при попадании радионуклида в организм	73
Получаемая доза в жизни и ее влияние на организм.....	74
Изотопные эффекты. Изотопный обмен	76

Механизм реакции изотопного обмена.....	77
Изотопные эффекты и их применение	78
Лекция 8. Метод радиоактивных индикаторов	80
Применение изотопов как меток	80
Образование радиоколлоидов. Осаждение и соосаждение.....	81
Энергия отдачи и связанные с ней эффекты. «Горячие атомы».....	82
Метод изотопного разбавления и применение радиоактивных индикаторов.....	83
Активационный анализ.....	84
Меченые соединения. Номенклатура.....	85
Лекция 9. Синтез меченых соединений	88
Методы получения меченных соединений.....	88
Чистота меченых соединений	89
Меченые соединения биогенных элементов	89
Синтез фторзамещенных препаратов.....	92
Биосинтез меченных соединений	94
Изотопный обмен как метод получения меченных соединений	94
Ядерно-химический синтез	95
Физико-химические методы получения меченых соединений.....	96
Примеры практического использования соединений, меченных тритием.....	97
Лекция 10. Основы ядерной энергетики	98
Преимущества атомной энергетики. Распад ^{235}U под действием нейтронов.....	98
Аварии на АЭС.....	100
Ядерно-топливный цикл.....	101
Добыча и обогащение урана. Получение ядерного топлива.....	102
Устройство ядерного реактора. Отработанное ядерное топливо	103
Радиоактивные отходы. Методы переработки отработанного ядерного топлива.....	105
Захоронение радиоактивных отходов. Концепция многобарьерного захоронения	106
Лекция 11. Радиационные технологии и медицина	108
Радиационные технологии и их применение. Ядерные батарейки. Ядерные фильтры	108
Ядерная медицина. Задачи получения новых радиофармацевтических препаратов	109

Органотропность радионуклидов. Позитронно-эмиссионная томография. Циклотронные и генераторные радионуклиды	111
Однофотонная компьютерная эмиссионная томография. Радионуклиды для терапии	113
Модульные нанотранспортеры. Использование ^{225}Ac в ядерной медицине. Получение ^{225}Ac	114
Лекция 12. Радиоактивность окружающей среды	118
Распространенность и происхождение радионуклидов в окружающей среде. Звездный нуклеосинтез.....	118
Эволюция нуклидного состава земли. Феномен Окло. U/Pb метод датирования	121
Образование космогенных радионуклидов. Метод радиоуглеродного датирования ...	122
Космогенные радионуклиды и солнечная активность. Естественные ряды радионуклидов	124
Радиоактивное загрязнение окружающей среды человеком	126
Лекция 13. Химия плутония	129
Природный плутоний.....	129
Химическое поведение плутония в окружающей среде.....	131
Методы определения физико-химических форм радионуклидов	134
Синхротронное излучение.....	136

Лекция 1. Основные понятия радиохимии. Часть 1

Радиоактивность и нуклидная карта

Радиоактивность – это самопроизвольное изменение нуклонного состава и/или энергетического состояния ядра. Слово “самопроизвольное” является ключевым. В этой лекции мы постараемся ответить на следующие вопросы:

- Почему распадаются ядра?
- Как распадаются ядра?
- Что при этом происходит с ядром?
- Что при этом происходит с атомом?
- Что при этом происходит с молекулой/конденсированной фазой?
- С какой скоростью распадаются ядра?

Фредерик Содди первым обратил внимание на то, что существуют “субстанции”, для которых нет места в периодической системе Менделеева: они проявляют одинаковые химические свойства, но имеют разные массы. Такие “субстанции” Содди назвал изотопами (*ισος*—«одинаковый», и *τόπος* — «место»), то есть занимающими одно и то же место в периодической системе элементов. Для того, чтобы разместить все изотопы или, говоря шире, нуклиды, на одной картинке, используется нуклидная карта (Рис. 1.1), где каждой клеточке соответствует какой-либо нуклид, то есть некоторое соотношение атомного номера Z и количества нейтронов N . Для удобства разные нуклиды обозначают цветами в зависимости от рассматриваемой характеристики: тип полураспада (Рис. 1.1), период полураспада и др.

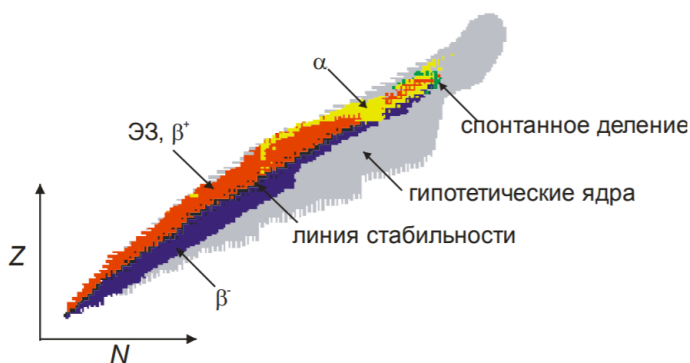


Рис. 1.1. Нуклидная карта (различные цвета соответствуют различным типам распада).

Чёрная линия по середине – линия так называемых стабильных ядер. Стоит при этом понимать, что стабильность является условным понятием, поскольку многие ядра,

которые считаются стабильными, распадаются, но с большим периодом. Справа от линии стабильности синим показана область β^- -радиоактивных ядер, они отличаются тем, что обладают избытком нейтронов в своём составе. Красным показана область протонизбыточных (нейтронодефицитных) ядер, которые распадаются путём β^+ -распада или электронного захвата. Также существует некоторая область нуклидов (показано жёлтым), которые претерпевают α -распад. Серым показана область энергетически возможного существования ядер. Зелёным обозначены ядра, распадающиеся путём спонтанного деления. Стоит отметить, что существует довольно много ядер, которые способны претерпевать несколько типов распада (β^+/β^- , β^+ /электронный захват и др.).

Устойчивость ядер

Как мы уже говорили, радиоактивность является самопроизвольным процессом, а значит протекает с выделением энергии. Ядра состоят из протонов и нейтронов (кроме ядра протия, которое представляет из себя протон), которые удерживаются ядерными силами, проявляющимися на расстоянии порядка 10^{-15} метра (одно из четырёх фундаментальных взаимодействий, выделяемых в настоящее время). Чем больше в ядре протонов, тем больше нужно нейтронов для того, чтобы удержать данное ядро в целостности. То есть отношение N/Z , где N -количество нейтронов, Z -количество протонов, является одним из факторов, определяющих устойчивость ядра.

Другим фактором устойчивости ядра является его масса. Если вернуться к нуклидной карте (Рис. 1.1), то можно заметить, что чёрная линия немного загибается. То есть, чем больше масса ядра, тем больше должно быть отношение N/Z .

Важным моментом, влияющим на устойчивость ядра, является чётность нуклонов: нуклид, состоящий из чётного количества протонов и чётного количества нейтронов (то есть протоны и нейтроны спарены) является более стабильным, а значит и шире распространён в природе. Данный факт можно объяснить, прибегая к рассмотрению внутриядерных энергетических уровней. В связи с этим существуют так называемые магические числа, соответствующие полному заполнению внутриядерного энергетического уровня. Известны следующие магические числа: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 (126 только для нейтронов). Было замечено, что в природе повышено содержание таких изотопов, у которых количество Z или N , а лучше Z и N соответствует данным магическим числам.

Критерием энергетической устойчивости ядра является энергия связи, то есть та энергия, которая выделяется при образовании ядра из компонентов. Энергия связи рассчитывается через дефект массы согласно (1.1):

$$E = \Delta mc^2, \quad \text{где } c - \text{скорость света} \quad (1.1)$$

На рисунке 1.2 представлена зависимость энергии связи ядра в пересчёте на один нуклон от размера ядра $A=N+Z$ (массового числа).

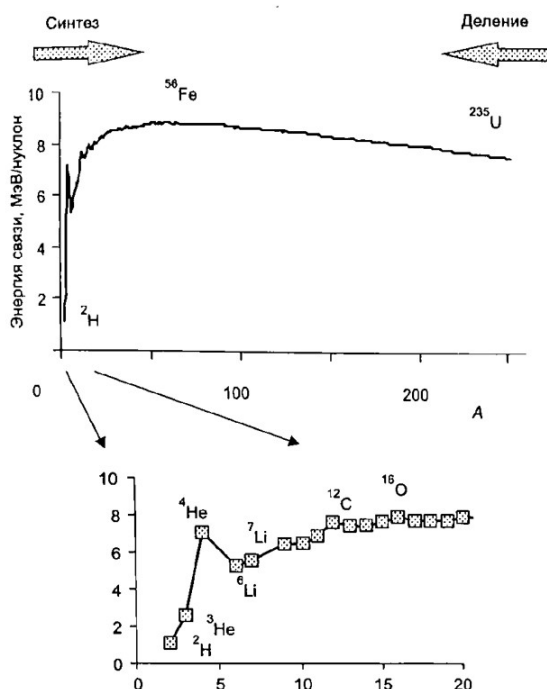


Рис. 1.2. Зависимость энергии связи ядра от атомного номера в пересчёте на один нуклон.

Видно, что существует область, где устойчивость нуклидов максимальна. В частности, с этим связано то, что на Земле достаточно много железа и никеля (считается, что ядро нашей планеты является железо-никелевым). Эти элементы вследствие своей стабильности являются конечным продуктом нуклеосинтеза многих звёзд.

Альфа-распад

В отличие от других типов распада, альфа-распад представляет собой процесс, охватывающий ядро в целом, а именно отщепление α -частицы (${}^4_2\text{He}$). Отщепление именно ${}^4_2\text{He}$ происходит вследствие того, что данное ядро является крайне энергетически устойчивым (Рис. 1.2). Каждый распад или ядерная реакция сопровождается определённым энергетическим эффектом Q , который может переходить как в кинетическую энергию продуктов, так и во внутреннюю энергию (энергию внутриядерных энергетических уровней). При этом Q считается положительной, если энергия выделяется в ходе превращения. Таким образом, радиоактивность всегда является экзотермическим процессом. Для альфа-распада справедливо следующее равенство, связывающее Q , выраженную в МэВ, с массами ядер m :

$$Q = 931,5 \times (m_Z^A - m_{Z-2}^{A-4} - m_\alpha) \quad (1.2)$$

Коэффициент 931,5 представляет собой не что иное, как c^2 из выражения (1.1) при переходе к m , выраженным в а.е., а Q в МэВ. Поскольку процесс альфа-распада не затрагивает орбитальные электроны, то можно от (1.2) можно перейти к (1.3), если пренебречь энергией электронов (10^0 - 10^1 эВ) в атоме и заменить массы ядер m на атомные массы M .

$$Q = 931,5 \times (M_Z^A - M_{Z-2}^{A-4} - M_{He}) \quad (1.3)$$

Важно помнить, что распад ядра является процессом, идущим с колоссальным относительно химических превращений энерговыделением.

При любом радиоактивном распаде выполняются все законы сохранения: количество нуклонов, заряд, энергия, импульс и др. Тогда вследствие закона сохранения импульса при вылете из ядра α -частицы ядра приобретает импульс, направленный в противоположном направлении. Такой процесс называется отдачей. При альфа-распаде энергия отдачи E_R может быть весьма существенной. Величину Q можно представить как сумму двух энергий (где E_α -энергия вылетевшей α -частицы около 3-9 МэВ):

$$Q = E_R + E_\alpha \quad (1.4)$$

В свою очередь несложно показать, что энергия отдачи связана с энергией вылетающей α -частицы следующим образом:

$$E_R = \frac{m_\alpha}{m_R} E_\alpha \quad (1.5)$$

Если, например, рассмотреть альфа-распад ^{238}U , то энергия отдачи будет порядка 100 КэВ. Забегая вперёд, можно сказать, что энергия отдачи при альфа-распаде является существенно большей величиной, чем энергия химической связи. В связи с этим, если в молекуле/кристалле какое-либо ядро претерпело альфа-распад, то дочернее ядро покинет молекулу/кристаллографическую позицию. Такой процесс можно наблюдать в природе. Например, радон в атмосфере появляется именно вследствие отдачи: при альфа-распаде радия дочернее ядро радона покидает твёрдую фазу. По схожей причине количество изотопов ^{234}U в воде больше ^{238}U .

На рисунке 1.3 представлен спектр распада ^{225}Ac . На нём можно увидеть четыре альфа-линии (другие относятся к тем же нуклидам, но другой схеме распада). Видно, что линии в спектре альфа-распада узкие, практически моноэнергетические.

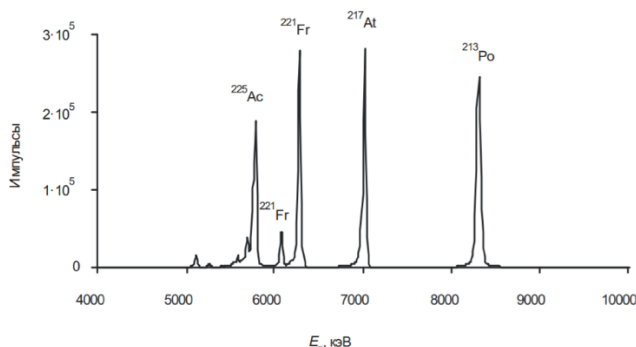


Рис. 1.3 Альфа-спектр ^{225}Ac с продуктами распада.
 β -распад

Существует как минимум три вида β -распада: β^- -распад (превращение одного из нейтронов в протон с испусканием электрона), K -захват (захват орбитального электрона с внутренней электронной оболочки ядром), β^+ -распад (превращение одного из протонов в ядре в нейтрон с испусканием позитрона). Важно запомнить, что источником происхождения β -частицы является ядро.

Энергетический эффект Q в случае β^- -распада имеет вид:

$$Q = 931,5 \times (M_Z^A - M_{Z+1}^A) \quad (1.6)$$

Для K -захвата получаем:

$$Q = 931,5 \times (M_Z^A - M_{Z-1}^A) \quad (1.7)$$

А для β^+ -распада:

$$Q = 931,5 \times (M_Z^A - 2m_e - M_{Z-1}^A) \quad (1.8)$$

Видно, что в выражении (1.8) появляется две электронные массы, связано это с тем, что при протекании β^+ -распада заряд ядра уменьшается на единицу, что приводит к появлению одного “лишнего” электрона на атомных орбиталях, к тому же из ядра вылетает позитрон, масса которого равна массе электрона. Это приводит к тому, что β^+ -распад может протекать только тогда, когда $Q > 2m_e$, то есть, учитывая, что масса покоя электрона $m_e = 511$ кэВ, $Q > 1,022$ МэВ. Ещё раз отметим, что K -захват и β^+ -распад часто конкурируют между собой, при этом при увеличении массового числа A , как правило, доля ядер, претерпевающих K -захват, увеличивается.

На рисунке 1.4 представлен типичный β -спектр. Фундаментальное отличие альфа-спектра и β -спектра в том, что альфа-спектр линейчатый, а β -спектр – непрерывный. Данное отличие было определено экспериментальным путём.

Непрерывность β -спектра и формулы для расчёта энергетического эффекта β -распада противоречат друг другу. Оригинальный выход из этого затруднения придумал

Вольфганг Паули: он предположил, что помимо β -частицы испускается ещё одна частица, не имеющая заряда, которую впоследствии Энрико Ферми назвал нейтрино. Долгое время эта частица оставалась иллюзорной, однако предполагалось, что при β -распаде часть энергии уносится этой частицей.

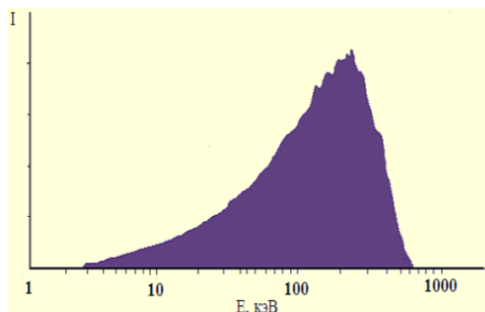
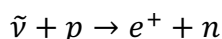
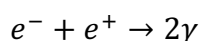


Рис. 1.4 Типичный β -спектр в логарифмической энергетической шкале.

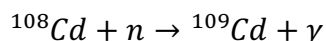
В 1956 году Райнес и Коуэн провели эксперимент (Рис. 1.5), который позволил детектировать нейтрино. В качестве источников нейтрино был использован атомный реактор. Если тяжёлое ядро, “перегруженное” нейтронами, распадается на два более лёгких фрагмента (это и происходит в атомном реакторе), то образующиеся осколки деления ещё сильнее “перегружены” нейтронами, а значит вероятность того, что они будут распадаться путём β^- -распада, увеличивается. Было предположено, что нейтрино могут как-то взаимодействовать с протонами, хоть и с очень малой вероятностью. То есть возможно протекание следующего превращения:



Образующийся при этом позитрон аннигилирует при встрече с электроном с выделением двух противоположно направленных гамма-квантов с энергией 511 кэВ каждый:



Также в процессе реакции нейтрино с протоном образуется нейтрон. Что с ним происходит? Изначально он обладает некоторым достаточно существенным количеством кинетической энергии, которую впоследствии теряет, сталкиваясь с атомами в среде. В итоге этот нейтрон становится тепловым, то есть движется с такой же скоростью, с какой движутся молекулы газа при тепловом движении. Этот тепловой нейтрон захватывался эффективным захватчиком нейтронов ^{108}Cd по схеме:



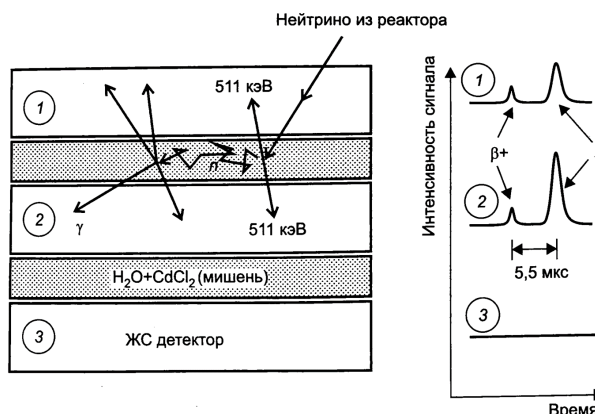


Рис. 1.5 Схема эксперимента Райнеса-Коуэна.

Была придумана следующая схема детектирования (Рис. 1.5). Серым показаны баки, содержащие водный раствор $CdCl_2$, а белым – баки с жидким сцинтиллятором. С каждого из трёх сцинтилляторов снимается сигнал (путём преобразования излучаемого света в электрический сигнал). Пусть в растворе хлорида кадмия произошло взаимодействие нейтрино с протоном, тогда мы практически сразу увидим образование двух противоположно направленных гамма-квантов (Рис. 1.5) с одинаковой энергией. Через несколько микросекунд, когда нейтрон достаточно замедлится, будет зафиксирован захват нейтрона ^{108}Cd , который тоже сопровождается выделением гамма-квантов, но уже с другой энергией. Таким образом, если на двух из трёх детекторах была зафиксирована последовательность событий, описанных выше, то можно предположить, что это связано именно с такой совокупностью процессов, что может доказывать существование нейтрино и то, что они образуются при β -распаде.

Отметим, что при K -захвате энергия также излучается, но вся она уносится нейтрино.

Для всех видов β -распадов существует отдача, хотя значение её энергии гораздо ниже энергии отдачи при альфа-распаде.

γ -распад

При рассмотрении данного вида распада речь идёт об изменении энергетического состояния ядра. Ядро является квантовой системой, а значит может существовать в виде дискретных энергетических состояниях. Они отличаются распределением нуклонов по внутриядерным энергетическим уровням. Очевидно, что переход из состояния с более высокой энергией в состояние с более низкой энергии сопровождается выделением энергии. Эта энергия может выделяться двумя способами: либо путём испускания гамма-кванта (электромагнитного излучения), либо путём испускания орбитального электрона – внутренней конверсии.

Ядро оказывается в возбуждённом состоянии чаще всего вследствие распада материнского ядра либо в результате ядерной реакции. Таким образом, гамма-распад часто сопровождает другие виды радиоактивного распада. Возбуждение ядра может также произойти и в результате резонансного поглощения электромагнитного излучения, однако в этом случае необходимо точно подбирать энергию излучения.

Гамма-распад достаточно быстрый: от 10^{-17} до 10^{-8} секунд. Но существуют так называемые метастабильные состояния, в связи с этим ядро в возбуждённом состоянии оказывается достаточно устойчивым и “живёт” относительно долго. Встречаются примеры того, что метастабильное ядро “живёт” гораздо дольше, чем ядро в основном энергетическом состоянии. Например, период полураспада метастабильного ^{210m}Bi около 3 миллионов лет, а стабильного природного ^{210}Bi – 5 суток (метастабильное состояние обозначают буквой *m*, а основное – *g*).

При гамма-распаде энергия отдачи определяется выражением (1.9) и обычно составляет единицы эВ:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2m_R c^2} \quad (1.9)$$

Примеры схем распада

На рисунке 1.6 представлены примеры изображения схем распада.

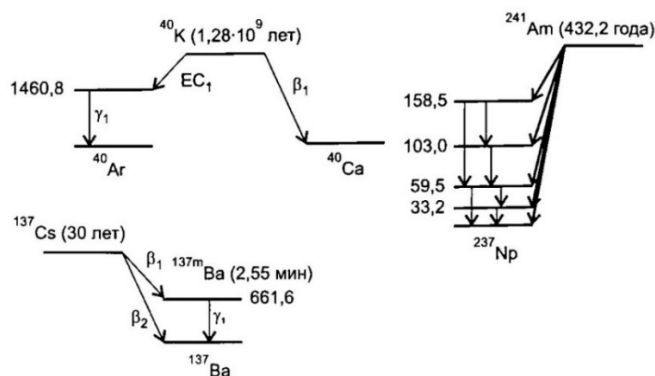


Рис. 1.6 Примеры схем распада.

Рассмотрим подробнее β^- -распада ^{137}Cs , в результате которого образуется ^{137m}Ba . Это метастабильное ядро может распадаться либо путём испускания гамма-кванта, либо испусканием конверсионного электрона (Рис. 1.7). При этом в отличие от спектра β -частиц спектр конверсионных электронов является дискретным, поскольку испускаются электроны с фиксированной энергией.

Про энергию химической связи уже отмечалось ранее, она составляет 2-4 эВ, что на 5-6 порядков меньше Q . При этом альфа-распад всегда приводит к разрыву химических связей, поскольку энергия отдачи чрезвычайно велика – около 100 кэВ. Что

касается β -распада, то с одной стороны энергия отдачи дочернего ядра невелика, но с другой стороны образуется новый химический элемент.

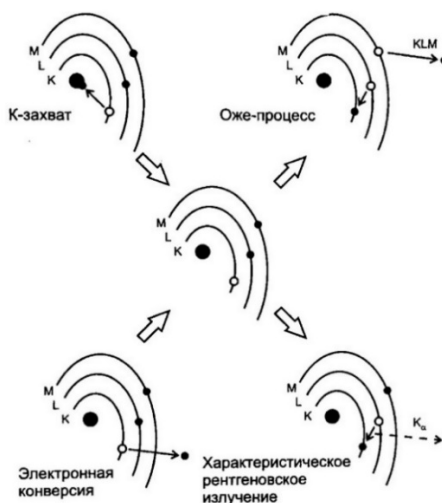


Рис. 1.7 Процессы, приводящие к возникновению электронной вакансии, и пути её ликвидации.

Распад ядра и химические связи

Рассмотрим, что происходит с атомом после распада (Рис.1.7). Как в результате K -захвата, так и внутренней конверсии образуется однозарядный ион с вакансией на внутренней электронной оболочке, который может претерпевать следующие два типа превращений:

- перераспределение электронов по оболочкам с испусканием каскада рентгеновских квантов/рентгеновского излучения (характеристического рентгеновского излучения);
- Оже процесс, при котором избыток энергии передаётся какому-то другому электрону из электронной оболочки, например, с L -оболочки электрон переходит на вакантную позицию на K -оболочке, а другой электрон из L -оболочки (или M -оболочки) уносит выделяющуюся энергию, покидая атом. При этом может быть так, что переходе электрона на вакантную позицию на K -оболочке атом покидают 20-30 внешних электронов (обычно 6-8), вследствие чего часто в результате Оже процесса образуется атом в высокоионизированном состоянии.

Рассмотрим молекулу $CCl_3^{80m}Br$ (Рис.1.8). Метастабильный нуклид брома достаточно быстро распадается в основное состояние, при этом происходит испускание как гамма-квантов, так и конверсионных электронов. Атомы брома, ядра которых распались с испусканием конверсионных электронов, в дальнейшем претерпевают Оже каскад, образующийся заряд перераспределяется по молекуле, в результате отталкивания атомы (а точнее ионы) разлетаются (так называемый кулоновский взрыв).

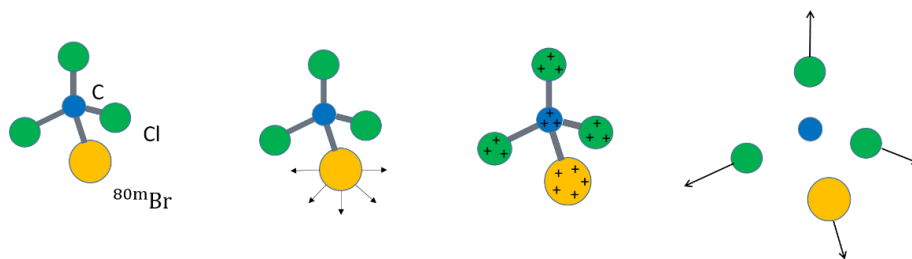


Рис. 1.8 Кулоновский взрыв.

Закон радиоактивного распада

Закономерности, которыми определяется закон радиоактивного распада, не имеют никакого отношения к ядерной физике. То есть они будут выполняться вне зависимости от типа распада. С точки зрения здравого смысла: ядра не стареют, то есть вероятность распада ядра одинакова в любой момент времени. При этом ядра распадаются независимо друг от друга. Из этих простых соображений радиоактивность A (или просто активность) определяется как количество ядер, распавшихся за единицу времени, и измеряется в Беккерелях (распадах в секунду). По закону радиоактивного распада активность пропорциональна количеству ядер (1.10). То есть чем больше ядер, тем больше вероятность распада.

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1.10)$$

Коэффициент λ называется постоянной распада и имеет размерность время⁻¹. Решая дифференциальное уравнение (1.10), можно получить интегральную форму (1.11).

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.11)$$

А поскольку активность пропорциональна количеству ядер, то справедливо:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1.12)$$

Введём интуитивно понятную величину – период полураспада $T_{1/2}$ – время, за которое останется (распадётся) половина от исходного количества ядер. Из уравнения (1.11) легко получить, что:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (1.13)$$

Стоит понимать, что процесс радиоактивного распада статистический, за один период полураспада может распасться любое количество ядер. Это количество является случайной величиной, распределённой некоторым образом и имеющей максимум распределения. Приведённые выше формулы работают с высокой точностью и могут быть применимы лишь в случае рассмотрения большого количества ядер.

Лекция 2. Основные понятия радиохимии. Часть 2

Курение и полоний-210

Начнём с агитации против курения, непосредственно связанной с радиоактивностью. В процессе радиоактивного распада долгоживущий ^{238}U , являющийся родоначальником радиоактивного семейства, претерпевает ряд последовательных превращений, который включает распад ^{226}Ra с периодом полураспада 1600 лет. Продуктом альфа-распада ^{226}Ra является ^{222}Rn , продукты распада которого являются основой дозовой нагрузки населения Земли (до 60 %, а иногда и больше). ^{222}Rn распадается через ряд относительно короткоживущих радионуклидов в долгоживущие ^{210}Pb , ^{210}Bi , ^{210}Po . Во многих странах, активно культивирующих табак, в качестве удобрений используются фосфаты щелочноземельных элементов. Они всегда содержат в своём составе некоторое количество ^{226}Ra . При этом понятно, что чем больше используется фосфатных удобрений, тем больше в почве будет содержаться ^{226}Ra , а значит и всех радионуклидов, которые следуют за ним в цепочке распада. Одним из них является ^{210}Po с высокой удельной радиоактивностью (период полураспада 139 дней), к тому же он является летучим, поэтому около половины ^{210}Po , содержащегося в табаке, будет переходить в дым. В связи с этим доза, получаемая при курении 2 пачек сигарет в день, превосходит в 7 раз дозу от естественных источников.

Стоит отметить, что ^{210}Po находит применение в качестве источника α -частиц в так называемых нейтронных источниках. Потоки нейтронов в таких источниках не такие большие как в ядерных реакторах, но их оказывается достаточно для возможности повседневного использования в каких-либо сферах, например, можно предложить метод детектирования взрывчатых веществ, а именно, по тому, в какие ядерные реакции вступили нейтроны при прохождении через вещество, можно судить об элементном составе этого вещества.

Помимо этого искусственно полученный ^{210}Po за счёт высокой удельной радиоактивности используется как источники тепла или электрического тока, например, в искусственных спутниках, пребывающих на орбите относительно короткое время.

Некоторые основные понятия

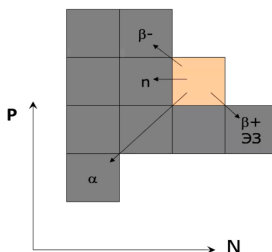


Рис. 2.1 Фрагмент нуклидной карты и превращения нуклида при радиоактивном распаде.

На прошлой лекции мы обсудили основные ядерные превращения. На рисунке 2.1 представлен фрагмент нуклидной карты. В зависимости от того, какой механизм радиоактивного распада претерпевает то или иное ядро, можно легко предсказать, в какую ячейку нуклидной карты мы попадём.

Одним из основных видов распада является альфа-распад, который характерен для ядра в целом. То есть при данном виде распада из ядра испускается кластер в виде ядра ${}^4_2\text{He}$ (альфа-частицы), в отличие от других видов распада, в ходе которых происходит трансформация отдельного нуклона (протона или нейтрона) в составе ядра. Спектр альфа-распада дискретный (Рис. 2.2), а энергетический эффект распада Q складывается из энергии отдачи дочернего ядра E_R и кинетической энергии альфа-частицы E_α :

$$Q = E_R + E_\alpha \quad (2.1)$$

При альфа-распаде мы смещаемся по периодической таблице элементов влево на две ячейки.

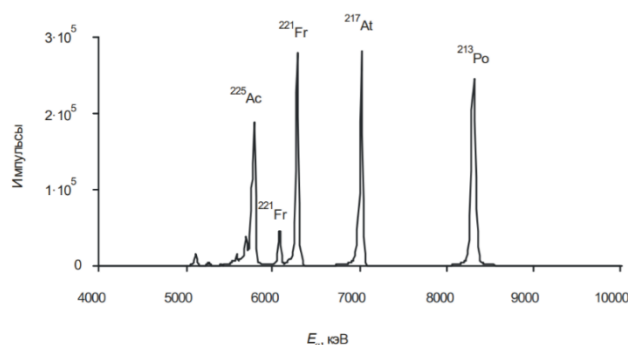
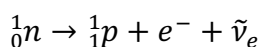
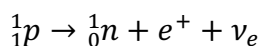


Рис. 2.2 Альфа-спектр ${}^{225}\text{Ac}$ с продуктами распада.

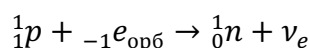
Мы также помним, что существует несколько видов β -распадов. β^- -распад характерен для нейтроноизбыточных ядер, поскольку его суть заключается в том, что ядерный нейтрон превращается в протон с испусканием электрона e^- и электронного антинейтрино $\bar{\nu}_e$.



β^+ -распад и электронный захват (K -захват) характерны для нейтронодефицитных ядер. При β^+ -распаде из ядерного протона образуются нейтрон, позитрон e^+ , и испускается электронное нейтрино ν_e :



При электронном захвате ядерным протоном захватывается орбитальный электрон с образованием нейтрона и испусканием электронного нейтрино ν_e :



В зависимости от того, какой из видов β -распада происходит, мы смещаемся по периодической таблице Менделеева на одну ячейку влево в случае β^+ -распада и электронного захвата или вправо при β^- -распаде. И в том, и в другом случае массовое число $A = N + Z$ не изменяется.

На прошлой лекции мы кратко познакомились с историей открытия нейтрино. Главное, что нужно помнить: β -спектр непрерывный (Рис. 2.3). Это очень важно.

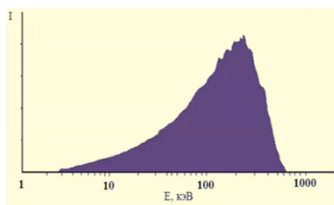


Рис. 2.3 Типичный β -спектр в логарифмической энергетической шкале.

Если, например, необходимо в какой-либо смеси определить несколько β -излучателей, то это является весьма нетривиальной задачей, поскольку спектры β -излучения от разных нуклидов будут перекрываться. То есть необходимо использовать современные методы аналитической химии для того, чтобы отделить β -излучающие радионуклиды. В случае же альфа-распада можно исследовать сложные смеси целиком.

Важно помнить, что при не экстремальных условиях (например, при отсутствии полной ионизации атомов) периоды полураспада не зависят от внешних условий (температура, химическая форма, в которой присутствует радионуклид, давление и др.). В случае же высокоионизированной плазмы периоды полураспада могут меняться на целые порядки. Однако, стоит сделать следующее замечание: в случае электронного захвата существует крайне небольшая вероятность того, что период полураспада будет зависеть от химической формы, в которой присутствует элемент. Подобное изменение очень незначительно: порядка $10^{-4}\%$.

Схемы распадов

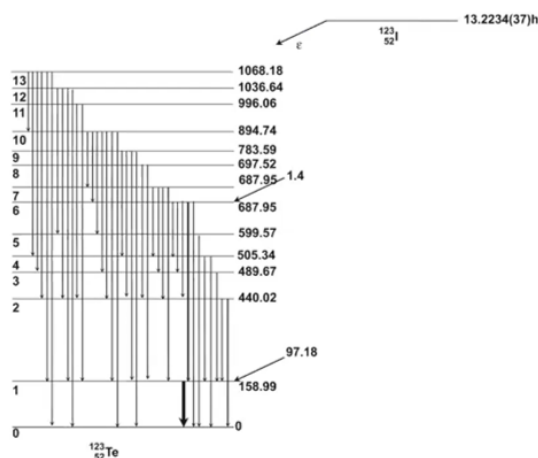


Рис. 2.4 Метастабильные и основные состояния ^{123}Te .

На рисунке 2.5 представлена схема распада ^{123}I с периодом полураспада 13 часов, который активно используется в ядерной медицине, а именно в однофотонной эмиссионной компьютерной томографии. В результате электронного захвата ^{123}I превращается в ^{123}Te , а именно в одно из его множества метастабильных состояний (Рис. 2.4). Каждая линия на рисунке 2.5 соответствуют одному гамма-переходу. Все эти переходы имеют различную энергию. Они также имеют и разную вероятность, то есть, на гамма-спектре ^{123}I будут видны не все эти переходы. Жирной стрелочкой показаны электроны конверсии, то есть альтернативный процесс снятия возбуждения с метастабильных ядер, заключающийся в том, что избыток энергии передаётся орбитальному электрону, который покидает атом.

При распаде ^{123}I с вероятностью 0,85 происходит электронный захват с K -оболочки, с вероятностью 0,12 – с L -оболочки, с 0,0002 – с M -оболочки. То есть с разных электронных оболочек с разной вероятностью может захватиться электрон ядерным протоном. После этого существует два альтернативных пути перехода ^{123}Te в основное состояние (Рис. 2.5): гамма-переходы и электронная конверсия. Как в случае K -захвата, так и в случае электронной конверсии образуется вакансия на электронной оболочке. Далее возможны два конкурирующих между собой процесса: Оже-процесс (то есть испускание ещё одного/нескольких электронов) или перераспределение электронов по электронным оболочкам, то есть испускание характеристического рентгеновского излучения. В зависимости от того, какие частицы/кванты испускаются в результате распада ядер, их энергии и вероятности их испускания, можно подобрать метод для детектирования этих ядер (например, детектирование гамма-квантов, рентгеновского излучения, Оже-электронов и др.).



Рис. 2.5 Процессы, приводящие к возникновению электронной вакансии, и пути её ликвидации.

Часто при увеличении массы ядра схема распада усложняется (в частности существенно увеличивается количество гамма-переходов).

Основной закон радиоактивного распада

Изменение количества ядер за единицу времени определяется дифференциальным уравнением (2.2), где $N(t)$ – количество нераспавшихся ядер в момент времени t , λ -постоянная радиоактивного распада, имеющая своё значение для каждого конкретного ядра.

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\lambda N(t) \quad (2.2)$$

Решая (2.2), получаем выражение в интегральной форме (2.3), позволяющее определить $N(t)$, где N_0 -число ядер в начальный момент времени.

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.3)$$

Несложно показать, что период полураспада $T_{1/2}$ связан с постоянной распада λ соотношением:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.4)$$

Радиоактивность определяется как изменение числа ядер во времени (2.5) и измеряется в системных единицах – Беккерелях [Бк] (количество распадов в секунду), и в несистемных – Кюри [Ки] ($3,7 \cdot 10^{10}$ Бк – радиоактивность одного грамма радия).

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (2.5)$$

Поскольку радиоактивность прямо пропорциональна количеству ядер, выражение (2.3) можно записать как:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2.6)$$

При этом нужно хорошо понимать и помнить, что радиоактивный распад – это вероятностный процесс, описываемый распределением Пуассона. Для этого распределения справедливо то, что дисперсия равна математическому ожиданию μ .

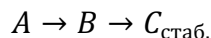
$$\sigma_{\text{Пуассона}}^2 = \mu$$

Это можно использовать следующим образом: если мы проводим одно измерение, то оно в первом приближении и является нашим математическим ожиданием. То есть из результатов одного измерения можно рассчитать погрешность, которая связана только со статистическим характером радиоактивного распада, а не с проведением эксперимента. Аналогично можно поступить и со скоростью счёта $I = \frac{N}{t}$.

Существует понятие удельной активности (радиоактивность на единицу массы), которая обратно пропорциональна периоду полураспада ядер. Например, для ^{238}U она равняется 12400 Бк/г, а для ^{90}Sr – $1,9 \cdot 10^{12}$ Бк/г.

Радиоактивное равновесие

Пусть есть следующая схема распада:



Рассматривая радиоактивное равновесие, мы говорим не о количестве атомов, а о скоростях их дезинтеграции. Радиоактивное равновесие достигается в том случае, когда скорость распада материнского и дочернего ядер равны, то есть:

$$\lambda_A N_A = \lambda_B N_B \quad (2.7)$$

Тогда:

$$\frac{\lambda_A}{\lambda_B} = \frac{T_{1/2(B)}}{T_{1/2(A)}} = \frac{N_B}{N_A} \quad (2.8)$$

Можно показать, что накопление дочернего радионуклида B (радиоактивность) при распаде материнского ядра в любой момент времени определяется с помощью выражения (2.9), где A_∞ – радиоактивность в состоянии равновесия. Отметим, что в этой формуле фигурирует именно λ_B , то есть определить период полураспада материнского ядра с её помощью нельзя:

$$A(t) = A_\infty (1 - e^{-\lambda_B t}) \quad (2.9)$$

Немного отойдя в сторону, отметим, что для определения больших $T_{1/2}$ можно измерить радиоактивность некоторой массы образца, для определения малых $T_{1/2}$ – построить кинетическую кривую распада. Проблемы точного определения возникают, когда $T_{1/2}$ составляет несколько сотен лет, и его выделение затруднительно. Например, периода полураспада космогенного радионуклида ^{32}Si в различных источниках может различаться на 700 %.

Возвращаемся к равновесию. Разберём три конкретных случая:

- $T_{1/2(A)} > T_{1/2(B)}$ или, так называемое, подвижное равновесие. Такое равновесие достигается в случае, если периоды полураспада материнского и дочернего ядер соизмеримы, например, ^{140}Ba претерпевает β^- -распад, превращаясь в ^{140}La с периодом полураспада 12,75 суток, тот в свою очередь распадается с $T_{1/2}=1,68$ суток (Рис.2.6).

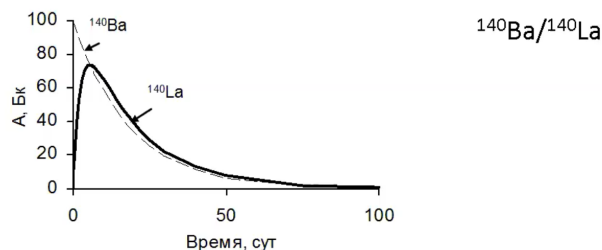


Рис. 2.6 Подвижное равновесие.

При этом сначала происходит быстрое накопление дочернего ядра, после чего материнское и дочернее ядро распадаются с соизмеримыми скоростями.

Тогда радиоактивность в любой момент времени можно определить следующим образом:

$$A_B(t) = \frac{\lambda_B A_{A,0}}{\lambda_B - \lambda_A} (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}) \quad (2.10)$$

А соотношение активностей:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (2.11)$$

- $T_{1/2(A)} \gg T_{1/2(B)}$ или, так называемое, вековое равновесие. Рассмотрим следующую цепочку превращений:

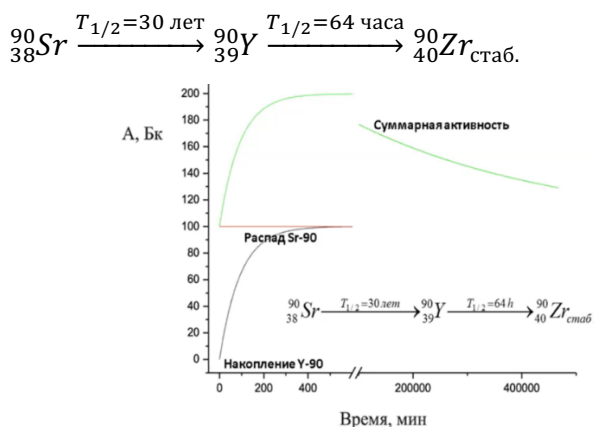
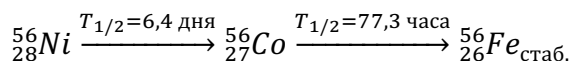


Рис. 2.7 Вековое равновесие.

Пусть в первоначальный момент времени в системе есть только ${}^{90}_{38}\text{Sr}$, а дочернего ${}^{90}_{39}\text{Y}$ нет. В течение времени, соизмеримого с периодом полураспада ${}^{90}_{39}\text{Y}$, происходит накопление ${}^{90}_{39}\text{Y}$ согласно выражению (2.9), при этом скорость распада ${}^{90}_{38}\text{Sr}$ практически не изменяется (Рис. 2.7). Общая радиоактивность препарата будет определяться накоплением ${}^{90}_{39}\text{Y}$ и постоянной активностью ${}^{90}_{38}\text{Sr}$. При достижении равновесия величина радиоактивности препарата становится равной удвоенной радиоактивности ${}^{90}_{38}\text{Sr}$. Такое состояние называется состоянием векового радиоактивного равновесия. Как только мы приходим к вековому равновесию, радиоактивность препарата в дальнейшем определяется только радиоактивностью материнского нуклида. При этом число материнских и дочерних ядер соотносятся также, как их периоды полураспада.

- $T_{1/2(A)} < T_{1/2(B)}$, то есть равновесие отсутствует. Рассмотрим цепочку:



Происходит следующее: в то время как ${}^{56}_{28}\text{Ni}$ распадается со своим периодом полураспада, накапливается ${}^{56}_{27}\text{Co}$, кривые их активности пересекаются

в некоторой точке, соответствующей максимальной суммарной активности, после практически полного распада $^{56}_{28}\text{Ni}$ накопление $^{56}_{27}\text{Co}$ достигает максимального значения (Рис. 2.8), соответствующее время $t_{\max}$ определяется выражением (2.12).

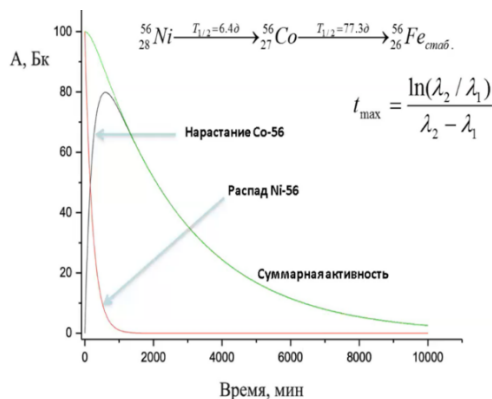


Рис. 2.8 Отсутствие равновесия.

В дальнейшем суммарная активность будет определяться только распадом $^{56}_{27}\text{Co}$.

$$t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (2.12)$$

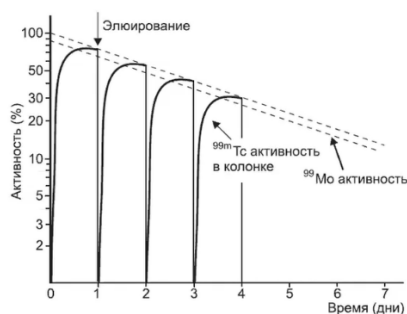


Рис. 2.9 Выделение ^{99m}Tc путём элюирования изотоническим раствором с колонки, на которой сорбирован ^{99}Mo .

Одним из примеров того, где используется состояние векового равновесия, представляет собой изотопный генератор – устройство периодического получения короткоживущих радионуклидов, в котором более долгоживущий материнский радионуклид находится в неподвижной фазе, чаще всего на колонке, а дочерний накапливается и может быть элюирован с колонки. В качестве примера рассмотрим получение ^{99m}Tc с $T_{1/2} = 6$ часов из ^{99}Mo с $T_{1/2} = 66$ часов, который может быть легко получен в больших количествах. На колонке сорбирован ^{99}Mo , вследствие его распада на колонке также накапливается ^{99m}Tc , который смывается изотоническим раствором, при этом ^{99}Mo остаётся на колонке (Рис. 2.9).

Соотношение между массой и радиоактивностью

Поскольку радиоактивность прямо пропорциональна количеству ядер, то очевидно, что, зная массу образца известного состава, можно определить его радиоактивность и наоборот: зная радиоактивность образца известного состава, можно определить его массу. В зависимости от того, какой период полураспада у ядра, можно понять, какой из методов определения выгоднее с точки зрения необходимых концентраций и чувствительности: аналитический (при большом периоде полураспада) или прямое измерение радиоактивности/ядерная спектрометрия (при небольших периодах полураспада). Например, с помощью радиометрических методов можно определить порядка 10^{-16} грамм ^{210}Po с $T_{1/2} = 140$ дней, что не позволяют осуществить современные аналитические методы.

Взаимодействие излучения с веществом

Различные типы излучения обладают различной вероятностью взаимодействия с веществом, а значит и разной проникающей способностью. Линейная передача энергии – доля энергии, которую частицы или кванты тратят на единичной длине пути. Для альфа-частиц образуются тысячи пар ионов в веществе на мм пути траектории, а для β -частиц – единицы пар, то есть ионизирующая способность альфа-частиц на порядки выше ионизирующей способности β -частиц, и тем более рентгеновского или гамма-излучения.

У альфа-частицы траектория прямолинейная, но не стоит забывать, что существует, так называемое, обратное рассеяние, вероятность которого крайне мала. В случае β -частиц траектория представляет собой ломанную линию из-за многократного взаимодействия с веществом (Рис. 2.10).

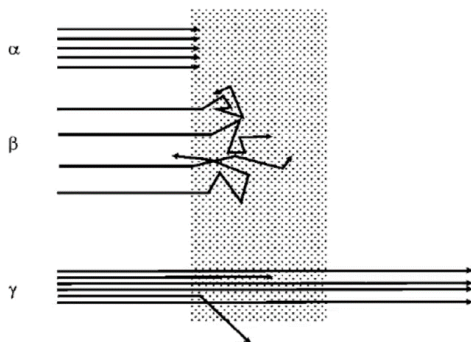


Рис. 2.10 Траектории различного вида излучения в веществе.

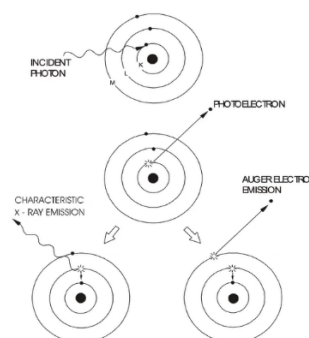


Рис. 2.11 Фотозффект.

Для гамма- и рентгеновского излучений существует несколько различных механизмов взаимодействия с веществом:

- Фотозффект – полная передача энергии гамма-кванта электрону оболочки. Энергия вылетающего электрона:

$$E_e = h\nu - E_{\text{св.}}$$

При этом образуется вакансия на электронной оболочке, а значит становится возможно испускание вторичного излучения: либо в виде характеристического рентгеновского излучения, либо в виде Оже-электронов (Рис. 2.11).

- Комптоновское рассеяние – передача части энергии гамма-кванта электрону вследствие рассеяния на нём (Рис. 2.12), при этом как и в случае фотоэффекта происходит эмиссия электрона. В результате рассеянный вторичный гамма-квант вновь может взаимодействовать с веществом: претерпеть фотоэффект или вновь комптоновское рассеяние и так далее. Это приводит к тому, что на гамма-спектре помимо пика полного поглощения, соответствующего фотоэффекту, присутствует так называемый комптоновский континуум – непрерывное распределение в спектре вследствие того, что распределение энергии между рассеивающим электроном и вторичным гамма-квантом – величина случайная.

Таким образом, фотоэффект приводит к дискретным пикам, а комптоновское рассеяние к непрерывной области в спектре.

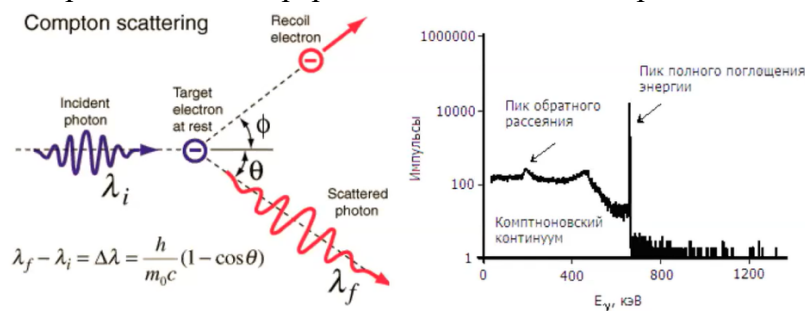


Рис. 2.12 Комптоновское рассеяние.

- Образование электрон-позитронных пар. Эффект заключается в том, что в кулоновском поле ядра из двух гамма-квантов образуется электрон-позитронная пара (Рис. 2.13). Порогом образования такой пары является энергия, равная удвоенной массе покоя электрона (позитрона), то есть 1,02 МэВ. Образующийся позитрон в дальнейшем претерпевает аннигиляцию с электроном с образованием двух гамма-квантов.

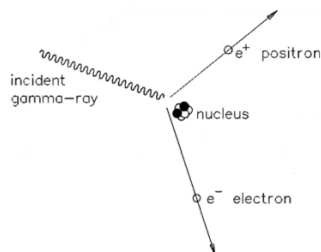


Рис. 2.13 Образование электрон-позитронных пар в поле ядра.

Важно помнить, что выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера (2.13), где N -количество гамма-квантов, прошедших через поглотитель, N_0 -количество гамма-

квантов, входящих в слой поглотителя, μ -линейный коэффициент поглощения, l -толщина слоя поглотителя, ρ -плотность поглотителя, $\frac{\mu}{\rho}$ – массовый коэффициент поглощения.

$$N = N_0 e^{-\mu l} = N_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho l} \quad (2.13)$$

Видно, что в зависимости от эффективного атомного номера поглотителя поглощающая способность материалов сильно различается. В частности, например, свинец будет лучшим поглотителем излучения, чем оксид кремния, а тот в свою очередь – лучшим, чем вода. При этом при увеличении энергии вероятность взаимодействия уменьшается, и различие между поглотителями становится меньше.

Нужно помнить, что с увеличением Z вероятность фотоэффекта растёт пропорционально Z^5 , вероятность образования позитрон-электронных пар пропорциональна Z^2 , а комптоновского рассеяния – Z (Рис.2.14).

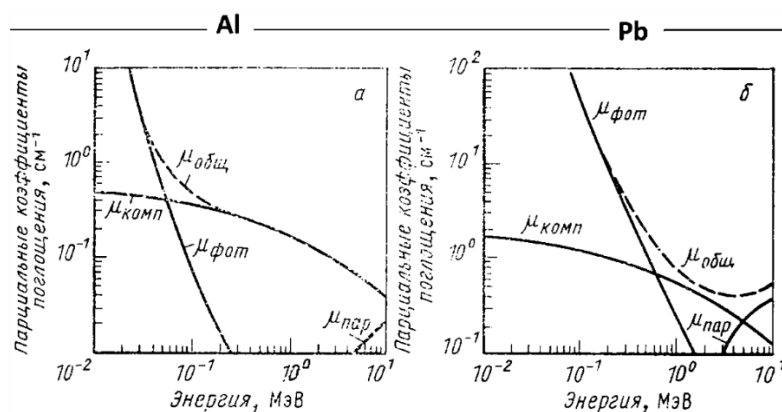


Рис. 2.14 Зависимость вероятностей фотоэффекта, комптоновского рассеяния и образования электрон-позитронных пар для Al (а) и Pb (б) в зависимости от энергии.

Для одного и того же поглотителя вероятности этих трёх процессов меняются следующим образом: для низких энергий доминирует фотоэффект, при повышении энергии его вероятность сравнивается с вероятностью комптоновского рассеяния, для области средних энергий будет наблюдаться в основном комптоновское рассеяние, а при очень высоких энергиях начинают образовываться электрон-позитронные пары.

Существуют и другие механизмы взаимодействия гамма-квантов с веществом: фотоядерные реакции (захват ядром высокоэнергетического гамма-кванта с испусканием нейтрона), эффект Мёссбауэра – резонансное поглощение гамма-квантов ядрами.

Альфа-частицы взаимодействуют с веществом в ходе двух конкурирующих процессов: ионизация и возбуждение электронов. Доминирующим процессом является ионизация. Например, альфа-частица с энергией 4,2 МэВ образует в воздухе около 10^5 пар ионов. Важно, что по мере замедления альфа-частицы её ионизирующая способность

растёт (Рис. 2.15). При увеличении энергии частиц производимая ими ионизация, и их пробег увеличиваются.

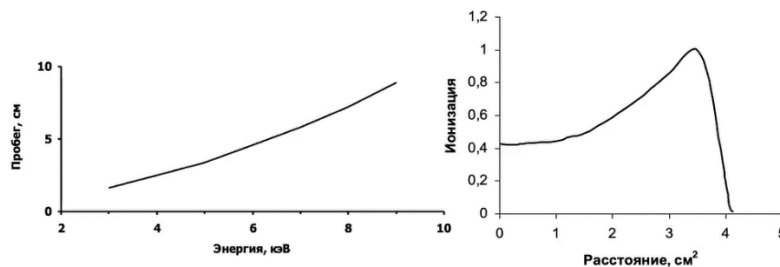


Рис. 2.15 Зависимость длины пробега альфа-частицы от её энергии (слева) и кривая Брэгга для альфа-частиц (справа).

Основными конкурирующими процессами взаимодействия β -частиц с веществом являются ионизация (то есть многократное рассеяние на электронах поглотителя) и возбуждение молекул поглотителя (Рис. 2.16). Стоит отметить, что в случае β -частиц процесс ионизации не будет доминировать над альтернативными процессами, как это наблюдается для альфа-частиц. Помимо ионизации и возбуждения при взаимодействии β -излучения с веществом наблюдается так называемое вторичное излучение, которое вызвано тормозным излучением и черенковским излучением.

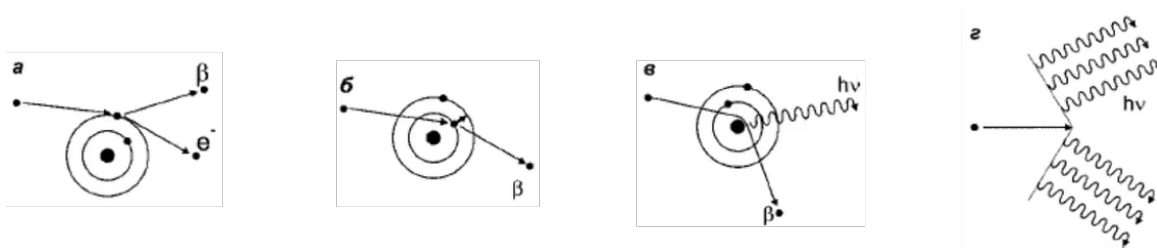


Рис. 2.16 Процессы взаимодействия β -частиц с веществом: ионизация (а), возбуждение (б), тормозное излучение (в), черенковское излучение (г).

Природа тормозного излучения следующая: при торможении β -частиц в электрическом поле ядра испускается сплошное рентгеновское излучение, причём энергия, теряемая β -частицами, пропорциональна порядковому номеру поглотителя Z . То есть для защиты от излучения нужна комбинация из более тяжёлых элементов, способных поглощать непосредственно само β -излучение, и более лёгких, поглощающих вторичное рентгеновское излучение.

Черенковское излучение представляет из себя тормозное излучение релятивистских электронов. То есть, если в какой-либо среде электроны движутся со скоростью, большей скорости света в данной среде, то при движении они испускают излучение. Голубое свечение воды в реакторах – ни что иное как черенковское излучение. Для разных материалов вероятность возникновения черенковского излучения различна. При этом, чем больше энергия β -частиц, тем больше вероятность черенковского излучения. Для воды порогом возникновения такого вида излучения является энергия 254 кэВ.

Лекция 3. Детектирование ионизирующих излучений. Часть 1

Кратко о взаимодействии излучения с веществом

На прошлой лекции мы говорили о механизмах взаимодействия излучения с веществом. Кратко вспомним основные моменты, поскольку на различных механизмах взаимодействия основаны различные методы детектирования.

Альфа-частицы поглощаются очень легко, и имеют прямолинейную траекторию движения в веществе. По мере замедления альфа-частиц их ионизирующая способность резко возрастает (Рис. 3.1).

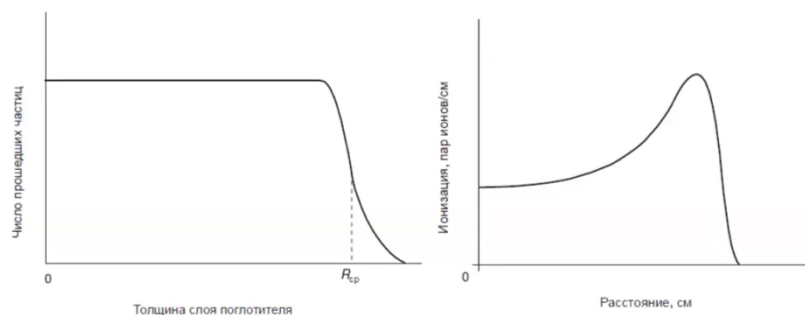


Рис. 3.1 Зависимость числа прошедших альфа-частиц от толщины слоя поглотителя (слева) и кривая Брегга для альфа-частиц (справа).

β -излучение взаимодействует с веществом по различным механизмам (Рис. 3.2):

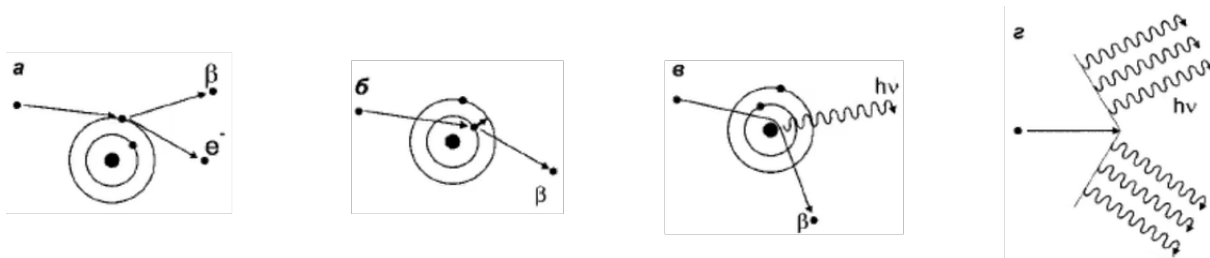


Рис. 3.2 Процессы взаимодействия β -частиц с веществом: ионизация (а), возбуждение (б), тормозное излучение (в), черенковское излучение (г).

- Ионизация;
- Возбуждение;
- радиационное торможение (тормозное излучение);
- эффект Вавилова-Черенкова – тормозное излучение релятивистских электронов.

Рентгеновское и гамма-излучение могут поглощаться веществом вследствие следующих процессов (Рис. 3.3):

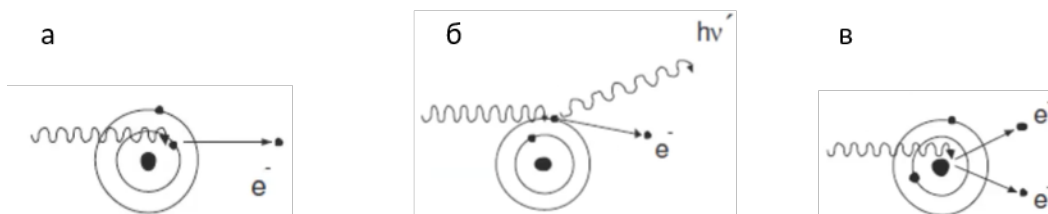


Рис. 3.3 Механизмы взаимодействия гамма-квантов с веществом: фотоэффект (а), комптоновское рассеяние (б), образование электро-позитронных пар.

- Фотоэффект. Энергия кванта целиком передаётся орбитальному электрону, вследствие чего происходит его эмиссия с образованием вакансии. При этом мы помним, что вакансия в дальнейшем ликвидируется либо путём перераспределения электронов по электронным оболочкам с испусканием характеристического рентгеновского излучения, либо претерпевая Оже-процесс;
- Комптоновское рассеяние. Излучение рассеивается на электроне, передавая при этом ему часть энергии, вследствие чего электрон “выбивается”, образуется вторичный гамма-квант. Этот эффект представлен в спектре непрерывной областью, так называемым комптоновским континуумом;
- Образование электрон-позитронных пар. В силовом поле ядра происходит образование пары электрон-позитрон. Образующийся позитрон затем аннигилирует с электронами окружающей среды с испусканием двух гамма-квантов с энергией 511 кэВ каждый.

Детекторы ядерного излучения

Детекторы в целом можно классифицировать по следующим детектируемым параметрам:

- Ионизационные детекторы. Могут быть различные по конструкции, но все для детектирования энергии излучения используют эффект ионизации;
- Возбуждение. Регистрируется люминесценция, возникающая в результате взаимодействия излучения с веществом;
- Излучение Вавилова-Черенкова. Детектируется интенсивность этого излучения;
- Образование микродефектов. На этом принципе функционируют твердотельные трековые детекторы. Например, при попадании альфа-частиц в поликарбонат возникают дефекты. Если данный поликарбонат протравить в щёлоче, то можно получить изображение, похожее на Рис. 3.4. Каждый пузырёк на данном рисунке представляет собой микродефект от попадания альфа-частицы, то есть можно посчитать количество альфа-частиц, которое влетело в детектор;

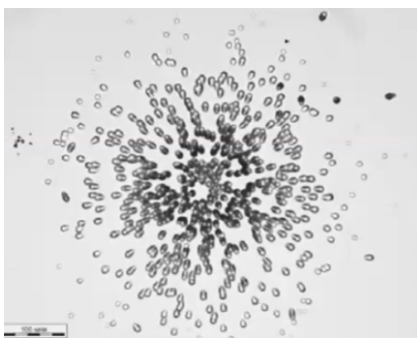


Рис. 3.4 Треки альфа-частиц.

- Тепловое воздействие излучения. В качестве детекторов используются калориметры.

Детекторы характеризуются набором параметров. Разрешающая способность (по энергии, времени, импульсу, координатам траектории) – минимальный шаг, с которым данный детектор фиксирует два соседних события как обособленные. Разрешающая способность прежде всего представляет собой полуширину пика на полувысоте. Эффективность регистрации (ϵ) – вероятность регистрации данного вида излучения с использованием данного детектора, то есть это отношение числа испущенных в направлении детектора квантов к числу зарегистрированных.

Ионизационные детекторы

Прежде всего речь идёт о газонаполненных ионизационных камерах. Есть некий сосуд, к которому приложена разность потенциалов так, что один электрод представляет из себя проволочку, идущую через центр этого сосуда, а второй – стенку сосуда. При изменении разности потенциалов будет происходить изменение количества электрон-ионных пар, образующихся при попадании частиц (Рис. 3.5). Ионизационная камера (ИК) – газовый детектор, измеряющий энергетические потери частицы или кванта, проходящих через чувствительный объём детектора.

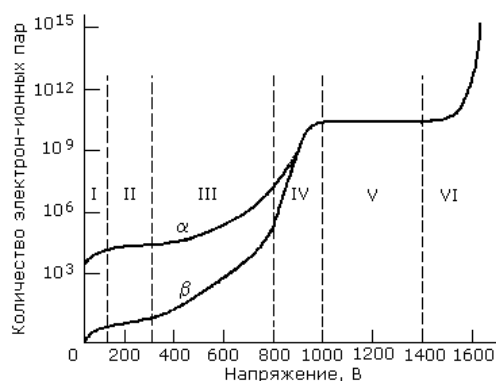


Рис. 3.5 Вольт-амперная характеристика газонаполненного ионизационного детектора.

Область I называется областью ионизационной камеры, в ней регистрируется ток ионизации, возникающий между электродами в ИК. При увеличении разности потенциалов мы попадаем в так называемую пропорциональную область (области II и III): приложенное напряжение вызывает лавинообразный поток ионов у анодной проволоки. То есть происходит газовое усиление в 10^3 - 10^6 раз по сравнению с первичной ионизацией, вызванной попаданием в камеру частицы или кванта. Как и в области ионизационной камеры, так и в области пропорциональности можно различать частицы по их энергиям (то есть по количеству пар образующихся ионов). Область IV называется областью ограниченной пропорциональности. Данная область не используется для детектирования. При дальнейшем увеличении разности потенциалов переходим в так называемую область Гейгера-Мюллера. Особенностью этой области является то, что собираемый заряд не зависит от первичной ионизации, то есть любая частица, попавшая в детектор, вызывает огромную лавину электронно-ионных пар (газовое усиление порядка 10^6 раз). Различить частицы как по энергии, так и по типу не удастся. Более подробно об этом можно прочитать в учебниках.

Поговорим о том, как на практике измеряется энергия и интенсивность излучения. Если говорить об ионизационных детекторах, то прежде всего применяются полупроводниковые детекторы (ППД): к полупроводнику приложена разность потенциалов, при попадании кванта в ППД наблюдаются упомянутые выше механизмы его взаимодействия с веществом (фотоэффект, комптоновское рассеяние). Образующиеся в результате этого свободные электроны за счёт разности потенциалов начинают направленно двигаться внутри полупроводника. То есть ППД – это по существу ионизационные камеры с полупроводниковым кристаллом вместо газа. ППД чаще всего состоит из кремния или германия.

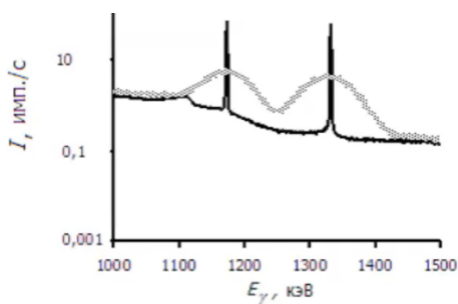


Рис. 3.6 Различие в энергетическом разрешении сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов.

Существует два основных метода проведения гамма-спектрометрии, то есть измерения энергии фотонов и их интенсивности. Первый основан на применении полупроводниковых детекторов, второй – сцинтилляционных детекторов (то есть на возбуждении молекул сцинтиллятора). Если сравнивать разрешение по энергии полупроводникового и сцинтилляционного детекторов (Рис. 3.6), то в случае первого оно

существенно выше (поскольку при попадании одного кванта количество пар ионов, образующихся в ППД, значительно больше количества вспышек сцинтиллятора).

Сцинтилляционные детекторы (СД) могут представлять из себя:

- Твердотельные неорганические кристаллы (NaI(Tl), CsI(Tl), LiI(Eu));
- Твердотельные органические соединения (антрацен, стильбен, сцинтилляционные пластмассы);
- Жидкие сцинтилляторы (растворы 2,5-дифенилоксазола в толуоле, диоксане и др.);
- Газы.

Эффективность регистрации

Формула (3.1) связывает между собой регистрируемую детектором скорость счёта I [имп/с] (ток ионизации, количество вспышек, количество треков) и абсолютную величину радиоактивности препарата A [Бк], где ε – эффективность регистрации, p – вероятность испускания частиц или квантов данной группы на один распад, ϕ – фон детектора [имп/с].

$$A = \frac{I}{\varepsilon p} - \phi \quad (3.1)$$

Под эффективностью регистрации ε (коэффициентом регистрации) понимают вероятность регистрации частиц корпускулярного излучения или квантов (отношение импульс/частица или квант). Она учитывает ряд величин: эффективность детектора к данному виду излучения (ε_d), геометрический коэффициент (η), учитывающий взаимное расположение препарата и детектора (поскольку в детектор попадает только часть испускаемого излучения), коэффициент ослабления (k_1) (отражает то, насколько материал детектора ослабляют излучение) и самоослабления (k_2) (ослабление может происходить в самой пробе) и т.д.

$$\varepsilon = \varepsilon_d \eta k_1 k_2 \quad (3.2)$$

Данные коэффициенты по отдельности никогда не измеряются: все измерения радиоактивности проводятся относительно каких-либо стандартов, которые необходимо измерять в тех же условиях, что и исследуемые пробы (стандарты в том числе должны отражать химическое строение образца). Создание стандарта является очень сложной задачей. При этом количество стандартов, присутствующих на мировом рынке не покрывает все типы образцов, которые могут быть измерены, поэтому приходится выходить из этой ситуации созданием, например, внутрилабораторных стандартов.

Формирование спектра

Рассмотрим то, как формируется аппаратный спектр (Рис. 3.7).

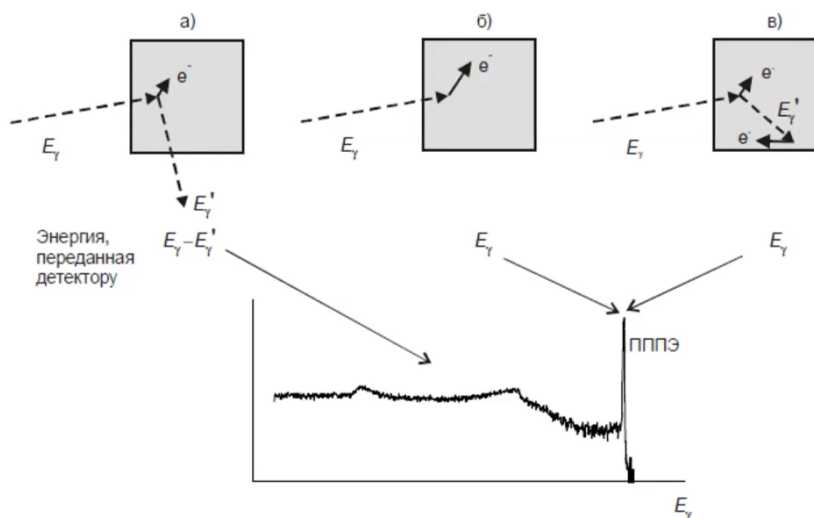


Рис. 3.7 Влияние процессов взаимодействия гамма-квантов с детектором на формирование спектра: комптоновское рассеяние (а), фотоэффект (б), комбинация комптоновского рассеяния с фотоэффектом (в).

В рабочий объём детектора влетает гамма-квант, по механизму комптоновского рассеяния происходит образование комптоновского электрона, испускаемый вторичный гамма-квант может вылететь за пределы детектора, в результате чего наблюдается непрерывная составляющая в спектре – область комптоновского континуума. В качестве альтернативы: влетает гамма-квант, происходит фотоэффект, в результате чего вся энергия первичного гамма-кванта остаётся в чувствительном объёме детектора, образуется моноэнергетический пик – пик полного поглощения энергии. Однако не только фотоэффект приводит к возникновению пика полного поглощения энергии. В старой литературе данный пик называется фотопиком, но это неправильно! Это связано с тем, что если вторичный гамма-квант, образующийся при комптоновском рассеянии, не покидает чувствительный объём детектора, то это также вносит вклад в пик полного поглощения энергии. Именно по положению пика полного поглощения энергии можно проводить идентификацию радионуклида. Очевидно, что если детектор будет бесконечно большим, то комптоновского континуума наблюдаться не будет, то есть вся энергия первичных гамма-квантов будет передаваться детектору.

Если энергия двух гамма-квантов больше 1022 кэВ, то может происходить образование электрон-позитронных пар. При этом спектр формируется следующим образом (Рис. 3.8).

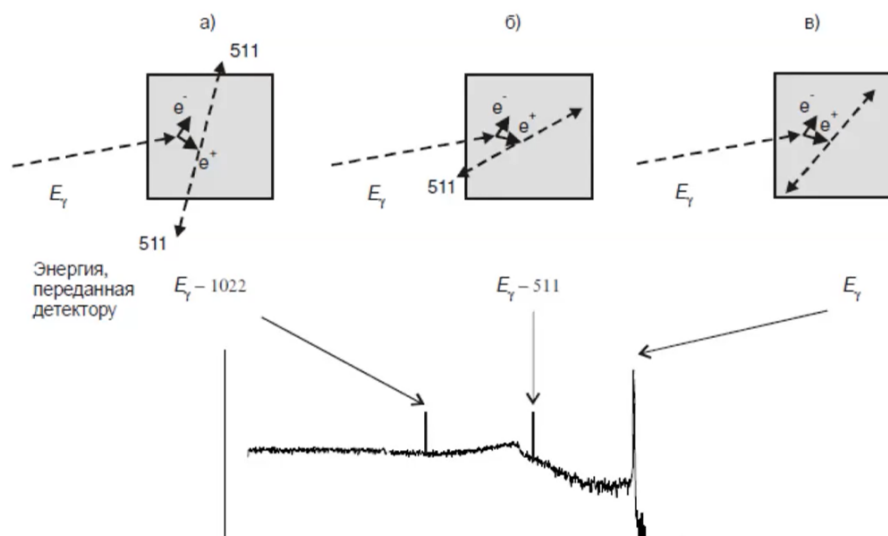


Рис. 3.8 Образование пиков одиночного и двойного вылета: оба аннигиляционных кванта покидают детектор (а), один из двух квантов поглощается в детекторе (б), оба аннигиляционных кванта поглощаются в детекторе (в).

Комптоновский континуум и пик полного поглощения энергии образуются аналогично. Однако помимо этого на спектре появится ещё две небольших линии: одиночного и двойного вылета. Суть заключается в следующем: пусть гамма-квант влетает в детектор, происходит образование электрон-позитронной пары, образующий позитрон обладает крайне небольшим пробегом (порядка 1 мм) вследствие того, что аннигилирует с электронами окружающей среды, в результате чего образуется два гамма-кванта, каждый с энергией 511 кэВ, которые “разлетаются” в противоположных направлениях. Если оба гамма кванта покидают детектор (то есть не детектируются), то возникает пик двойного вылета с энергией $E_\gamma = 1022$ кэВ (где E_γ – энергия первичного гамма-кванта). В случае вылета только одного из возникших гамма-квантов возникает пик одиночного вылета с энергией $E_\gamma = 511$ кэВ. Может также наблюдаться случай, при котором оба гамма-кванта остаются в детекторе, что также приводит к формированию пика полного поглощения энергии (помимо фотоэффекта и многократного комптоновского рассеяния).

При реальном анализе полученных спектров не стоит забывать о временном разрешении детектора, а именно: два гамма-кванта, влетевших в детектор практически в одно и то же время, могут быть зарегистрированы как один гамма-квант с суммарной энергией.

На практике регистрируется площадь пика полного поглощения, то есть то, сколько “последствий” (вспышки, ток ионизации и др.) возникло при попадании частиц или квантов в детектор. К тому же, как уже отмечалось, по энергии пика полного поглощения можно провести идентификацию радионуклида. В связи с этим важно

помнить, как зависит вероятность фотоэффекта от энергии гамма-кванта (Рис. 3.9): вероятность фотоэффекта уменьшается с ростом энергии, что приводит к тому, что с ростом энергии падает и эффективность регистрации (Рис. 3.10).

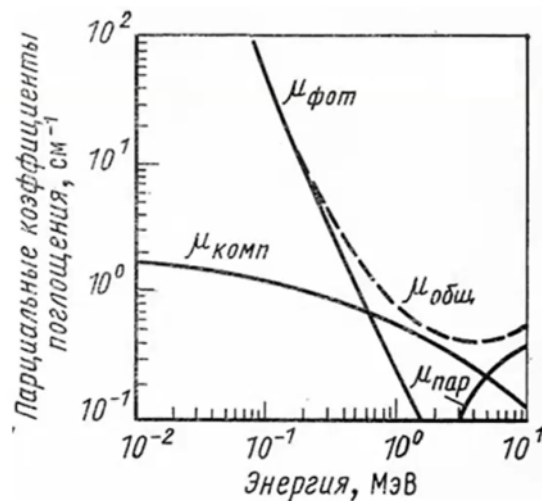


Рис. 3.9 Вероятность фотоэффекта в зависимости от энергии гамма-кванта.

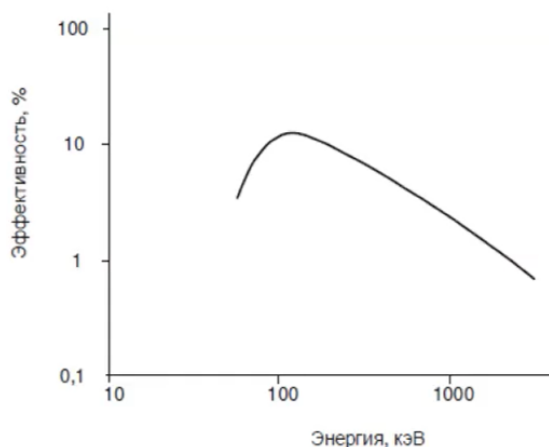


Рис. 3.10 Зависимость эффективности регистрации от энергии гамма-квантов.

Снижение эффективности регистрации при уменьшении энергии гамма-кванта связана с существенным проявлением эффектов самоослабления и ослабления на пути от препарата до детектора. Вид зависимости эффективности детектора от энергии гамма-квантов зависит от условий измерения, то есть полученная зависимость будет выполняться только при строгом соответствии условий. То есть все калибровки справедливы только в данных конкретных условиях.

Ход анализа

- Калибровка спектрометра по энергии относительно стандартных материалов с заданным радионуклидным составом, в результате получаем шкалу, выраженную в энергетических единицах. Можно также провести уточнение калибровки по спектру измеряемого препарата;
- Калибровка по эффективности: получение кривой зависимости эффективности от энергии либо применение набора стандартов (материалов, растворов, точечным источникам (ОСГИ)) в определённых условиях (но стоит понимать, что далеко не всегда такие стандарты существуют);
- Набор спектра измеряемого препарата, определение площади пика полного поглощения и его энергии. Однако при проведении спектрометрии лучше идентифицировать все пики, представленные в спектре;
- Холостой опыт – вычитание фона. То есть получение спектра, соответствующего измерению при отсутствии образца. Такой спектр будет формироваться за счёт природного и космогенного излучений и т.д. В связи с этим можно получить отрицательное значение радиоактивности исследуемого препарата, что говорит о том, что условия измерения неправильные, а именно: фон необходимо измерять в таких же условиях, как и образец;
- Расчёт радиоактивности.

Большинство современных спектрометрических устройств и их программное обеспечение обладает функцией автоматического распознавания пиков и могут рассчитать активность. При этом программа может ошибаться при идентификации в случае близко расположенных по энергии линий. В частности легко спутать ^{134}Cs (604,6 и 795,9) с ^{214}Bi (609,3) и ^{228}Ac (795,1). ^7Be (478) легко спутать с ^{228}Ac (478,3), а ^{137}Cs (661,6) с ^{214}Bi (661,4). Поэтому очень важно учитывать интенсивность линий и возможное присутствие различных радионуклидов в том числе природных и космогенных.

При идентификации не стоит забывать о том, что может протекать каскадное испускание, а также возникать случайные совпадения. Оба явления приводят к появлению пика с суммарной энергией. Возможно также наложение рентгеновских линий характеристического рентгеновского излучения. Необходимо учитывать период полураспада нуклида (если период полураспада маленький, то радионуклид может присутствовать в том случае, если его количество “поддерживает” материнский нуклид), возможность одиночного и двойного вылета, возможное протекание ядерной реакции за счёт гамма-квантов высоких энергий (редко).

Формулу (3.1) можно записать в виде (3.3), где S_s – площадь пика, S_B – площадь пика фона, t_s – время измерения образца, t_B – время измерения фона, ε – эффективность регистрации, p – вероятность испускания частиц или квантов данной группы на один распад.

$$A = \frac{\frac{S_s}{t_s} - \frac{S_B}{t_B}}{\varepsilon p} \quad (3.3)$$

Поскольку гамма-спектрометрия не деструктивный метод, то он находит широкое применение в следующих областях:

- Ядерная, радиационная безопасность;
- Система нераспространения ядерного оружия, делящихся и радиоактивных материалов. Например, анализируя гамма-спектр, можно определить, является ли уран природным (содержание ^{235}U 0,72% от ^{238}U) или технологическим (низкообогащённый: содержание ^{235}U <20% от ^{238}U ; высокообогащённый: содержание ^{235}U > 20% от ^{238}U);
- Экология, мониторинг окружающей среды;
- Активационный анализ. Например, содержание золота можно определить следующим образом: ^{197}Au облучается гамма-квантами, в результате чего образуется радионуклид ^{198}Au , радиоактивность которого пропорциональна количеству стабильного ^{197}Au .

В настоящее время для определения ультрамалых активностей используются современные низкофоновые системы. В их основе лежит пассивная защита (Cu/Cd/Pb) и активная защита детектора – сцинтилляционная пластина. Импульсы, соответствующие космогенному излучению, которое проникает через детектор, детектируются с помощью активной защиты и вычитаются из того, что регистрирует основной детектор.

Для определения наличия какого-либо конкретного изотопа чаще всего надёжнее (особенно при очень малых содержаниях) использовать схему совпадений (двойные или тройные). Такой подход позволяет на порядки понизить уровень фона и зафиксировать очень редкие события. В связи с этим в современном мире никакую крупномасштабную работу с радионуклидами нельзя скрыть (ядерная криминалистика nuclear forensics).

Лекция 4. Детектирование ионизирующих излучений. Часть 2

IUPAC Периодическая таблица изотопов

На первых лекциях мы говорили, что фундаментальные свойства связаны со строением ядра. Оболочечная модель, четность числа нейтронов, четность числа протонов, максимальные заполненные уровни, магические числа определяют распределение элементов во вселенной и кроме того многие закономерности, которые мы видим в таблице Менделеева, в частности, количество стабильных изотопов у того или иного элемента и их соответствующее содержания. Диаграмма под каждым элементом (Рис. 4. 1) показывает количество стабильных изотопов в естественной смеси. В таблице наблюдается периодичность: за элементом, у которого есть один стабильный изотоп, следует элемент, у которого несколько стабильных изотопов.

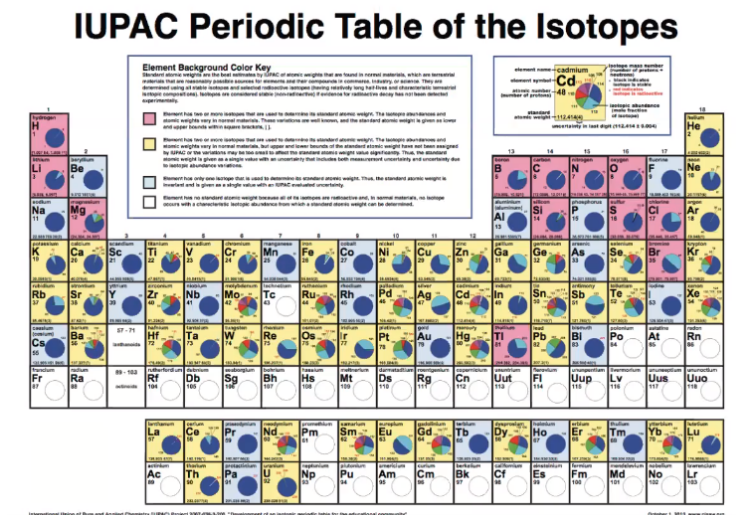


Рис. 4. 1. Периодическая таблица изотопов.
Основные аспекты предыдущей лекции

Формула (4. 1) в радиоаналитическом методе связывает между собой аналитический сигнал (I) – регистрируемую детектором скорость счета импульсов (имп/с) и радиоактивность препарата (A) в Бк, где ε – эффективность регистрации, p – вероятность испускания частиц или квантов данной группы на один распад, а Φ – фон детектора (имп/с).

$$A = \frac{I}{\varepsilon p} - \Phi \quad (4. 1)$$

Детекторы могут быть разные, например, которые регистрируют ток ионизации, тогда формула 4.1 связывает интенсивность и силу тока. Или же детектор может регистрировать количество вспышек, то есть интенсивность флюоресценции, возникающую в сцинтилляционном детекторе. Также детектор может регистрировать количество радиационных повреждений в твердом теле и т.д. Под эффективностью

регистрации ε понимают вероятность регистрации частиц корпускулярного излучения или квантов (отношение импульс/частица или квант).

$$\varepsilon = \varepsilon_a \eta k S \quad (4.2)$$

Эффективность регистрации состоит из целого ряда коэффициентов отражающих структуру детектора, взаимное расположение детектора и измеряемого образца (геометрический коэффициент η), учитывающее поглощение в самом препарате (коэффициент самоослабления S), поглощение на пути от места где произошел радиоактивный распад внутри препарата до чувствительного объема детектора (коэффициент ослабления k). В эффективность также входит коэффициент учитывающий отклик чувствительного объема детектора при попадании туда частицы либо кванта, т.е. эффективность детектора к данному виду излучения (ε_d).

Вероятность испускания частиц или квантов (p) на распад это некая табличная величина, определяющая сколько ядер, распадается по тому или иному механизму, с испусканием тех или иных частиц либо квантов. Фон (Φ) это результат «холостого» эксперимента, то есть когда мы не просто измеряем показания детектора в отсутствии пробы, а мы целиком проделываем весь аналитический цикл от момента получения пробы до момента измерения с неким образцом «симулянт», в котором не содержится измеряемый радионуклид, для того чтобы можно было учесть различное влияние матрицы и посторонних радионуклидов.

Взаимодействие корпускулярного излучения с веществом

Корпускулярные (заряженные) излучения чаще всего регистрируются либо, используя ионизирующую способность вещества, то есть ионизацию конденсированных сред, либо используя возбуждение образца. На ионизации основаны электронные детекторы, твердотельные, газоразрядные, счетчики Гейгера-Мюллера и др. А на возбуждении основаны сцинтилляционные методы, регистрирующие интенсивность (яркость) флуоресценции.

Основы метода жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии

В методе жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии флуоресценция происходит не в твердом теле, а внутри жидкости. Допустим имеется жидкость, содержащая соединения с высокими квантовыми выходами флуоресценции, например, дифенилоксазол, растворенный в органическом растворителе (диоксане, толуоле и др.). Внесём измеряемую пробу в эту систему и получим систему, которая целиком находится внутри детектора. Соответственно получаются очень выгодные условия с точки зрения геометрического коэффициента, самоослабления и ослабления на пути от препарата до детектора. Из исходной пробы нужно приготовить раствор, выделить определяемый компонент и поместить в некий стандартный флакон (емкость) для жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии. Куда помещается и жидкий сцинтиллятор. Сейчас большинство сцинтилляторов выпускается коммерчески и их состав держится в

большом секрете, поскольку помимо сопряженных ароматических соединений способных флуоресцировать за счет попадания корпускулярного излучения (с высоким квантовым выходом), содержится огромное количество поверхностно-активных веществ, которые позволяют диспергировать пробу, имеющую сложный состав. Например, проба может иметь высокую ионную силу или же она может быть сильно кислой или щелочной. И если просто внести её в органический растворитель (например, диоксан), то произойдет может произойти расслоение системы. Объем сцинтиллятора начинает светиться (обычно это невидимый глазом свет) за счет того, что корпускулярные излучения взаимодействуют с органическим соединением.

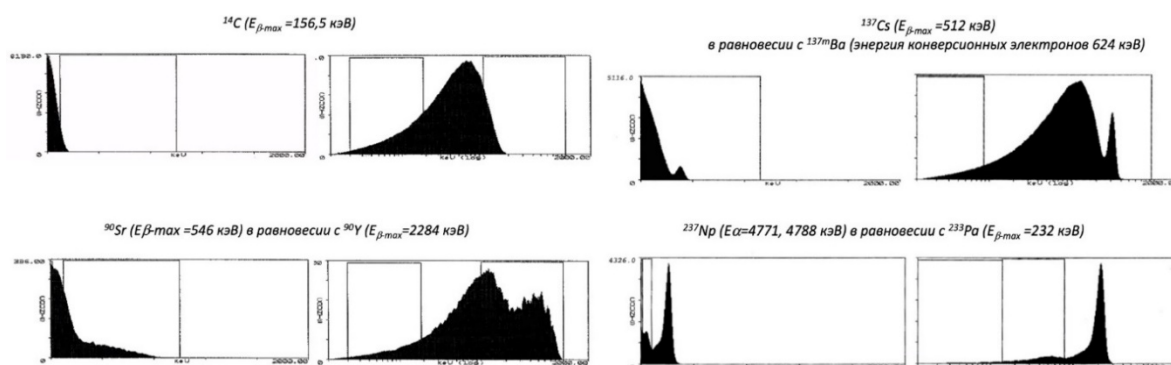


Рис. 4. 2. Аппаратурные спектры некоторых радионуклидов.

β -спектр непрерывный (Рис. 4. 2), поскольку энергия распределяется между β -частицей и нейтрино. Когда в системе есть несколько β -излучателей всегда есть область где спектры накладываются друг на друга. Именно поэтому, когда вы делаете исследования на содержание тех или иных β -излучателей, нужно проводить химическое выделение определяемого радионуклида из сложной смеси. Рассмотрим пример цезий-137 распадается в метастабильный барий-137m, который живет две с половиной минуты и дальше распадается в стабильный барий-137. На Рис. 4. 2 виден непрерывный спектр и дискретный пик, соответствующий спектру конверсионных электронов. Релаксация в основное состояние метастабильного бария идёт по двум механизмам: либо испускание γ -квантов, которые здесь не регистрируются, либо конверсионные электроны, то есть избыток энергии передается орбитальному электрону, который покидает свою позицию и дальше возможен либо процесс Оже, либо испускания характеристического рентгеновского излучения. Если же исследовать цезий-137 на γ -спектрометре, то можно получить γ -спектр дочернего метастабильного бария-137m. Жидкие сцинтилляторы состоят в основном из легких элементов и вероятность взаимодействия γ -излучения крайне низка, гамма-кванты пронизывают объем сцинтиллятора и практически не взаимодействуют с чувствительным объемом (растворителем и с сцинтиллятором). Поэтому в методе жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии речь идет о регистрации именно корпускулярного излучения, то есть это α - и β -излучения. γ -кванты мы можем измерить с очень-очень низкой эффективностью. Еще один пример это

нептуний-237 — α -излучатель находится в вековом равновесии с дочерним протактинием-233, который является β -излучателем. В линейной шкале виден непрерывный β -спектр протактиния и дискретный спектр нептуния, поскольку энергия альфа-излучения дискретна. При этом пик альфа-излучения соответствующий энергии почти 5000 кэВ виден там, где заканчивается спектр бета-излучения с энергией 200 кэВ. Это происходит из-за того, что мы измеряем энергетические потери частиц, которые пошли на возбуждение молекул сцинтиллятора. Ионизирующую способность альфа-частиц на порядки выше чем бета-частиц. И наоборот доля энергии, которая у альфа-частиц идет на возбуждение меньше чем у бета-частиц. Альфа-частицы в основном ионизируют молекулы, а не возбуждают.

Сцинтилляционные спектрометры

Современные спектрометры для жидкостно-сцинтилляционной спектроскопии имеют активную и пассивную защиту. В пассивную защиту можно включить экранирование прибора, например, свинцовой защитой (или другими более легкими материалами). Сама ячейка в которой идет измерение чаще всего закрыта пассивной защитой для того, чтобы просто предотвратить попадание частиц квантов в объем сцинтиллятора из внешних источников (космическое излучение, фоновые импульсы за счет радона, короткоживущих продуктов распада радона, калия-40 и др.).

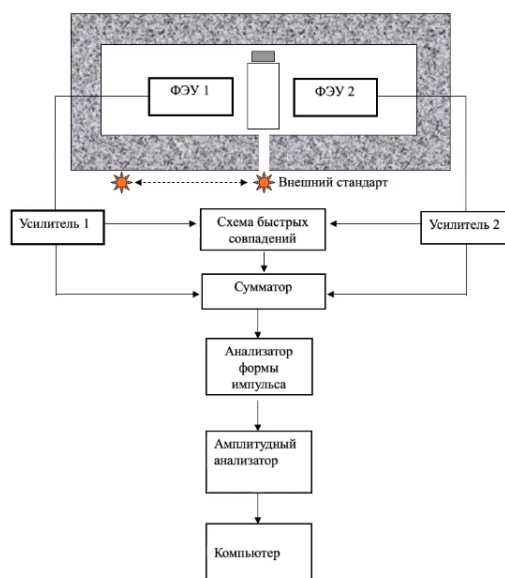


Рис. 4. 3. Устройство сцинтилляционных спектрометров.

В большинстве современных спектрометрических систем есть так называемая схема совпадений. Она состоит из двух фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), которые с двух сторон окружают измеряющий детектор. В этом случае мы обрабатываем только те импульсы (вспышки и свечения), которые зарегистрированы обоими ФЭУ. Это позволяет примерно в 5 раз понизить фон установки (космическое излучение, излучение

от внешних источников, которые есть везде и наконец шум самого ФЭУ, который зависит в значительной степени от температуры). В схеме совпадений мы отбрасываем сигнал, который приходит только на один ФЭУ, т.е. мы регистрируем только те события, которые зарегистрированы обоими ФЭУ, те события, которые проходят внутри этого флакона. Представим, что из флакончика с органикой вылетела бета-частица, траектория ее движения ломаная линия, длина этой траектории и затраченная энергия пропорциональна исходной энергии бета-частиц. Чем больше энергия бета-частиц, тем больше траектория, тем больше вспышек произошло по мере ее движения. Скорость счета (имп/с) препарата равна

$$I = I_{\Sigma} - I_{BKG} \quad (4.3)$$

где I_{BKG} – скорость счета фона, а I_{Σ} – измеряемая скорость счета.

Две экспериментально определяемые величины: измерение препарата с фоном и измерение отдельно фона, либо холостого опыта. Для каждой величины I есть своя σ . Из результатов одного-единственного измерения, которое можно описать распределением Пуассона, дисперсия σ равна математическому ожиданию. Погрешность величины I :

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{\Sigma}^2 - \sigma_{BKG}^2} \quad (4.4)$$

Чем меньше фон, тем меньшие радиоактивности мы можем измерять и тем меньшие будут погрешности измерений. Поэтому существуют различные способы электронного подавления и системы активной и пассивной защиты.

В жидкостно-сцинтилляционном методе эффективность регистрации ε практически равна 100%. Для твердотельных детекторов в измерении гамма-излучений ε равна единицам процентов. Поскольку пробег альфа-частиц небольшой, они все поглощаются внутри детектора, если пробы хорошо диспергированы. Большая часть бета-излучения при таких размерах не выйдет за пределы жидкостно-сцинтилляционной емкости. Геометрический коэффициент η в данном методе равен единице, поскольку проба погружается внутрь детектора. Коэффициент ослабления k на пути от пробы до детектора равен единице, поскольку проба находится внутри детектора. Если имеется истинный раствор пробы, то нет никакого самопоглощения внутри пробы и не происходит самоослабления сигнала. В итоге получаются очень высоко эффективные измерения.

Но есть несколько минусов этого метода, не позволяющие вытеснить все остальные методы исследования. Первый минус - это химическое и оптическое тушения флуоресценции. Если в пробе есть химическая примесь, которая имеет нулевые квантовые выходы флуоресценции, то энергия альфа или бета-частиц может быть передана не растворителю или не от растворителя к сцинтиллятору, а этому веществу, соответственно, эта энергия не вызовет сцинтилляций. Или же в системе уже произошли сцинтилляции, но она окрашена. Окрашенная система поглощает свет и наблюдается оптическое гашение (тушение) света. Спектры (Рис. 4. 2), получали в условиях, в

которых практически никаких примесей не было. Но в современной лаборатории с учетом большого масштаба самых различных научно-технологических задач никогда не получится идеальной системы, всегда есть какие-то примеси или же другой растворитель, оставшийся после выделения. Например, для нитробензола даже небольшие примеси очень сильно сказываются на химическом тушении. Это приводит к тому, что идеальные спектры искажаются, теряется часть энергии, которая тратится на безызлучательный переход. Происходит смещение спектра в область меньших энергий и уменьшение его площади. Также пики по мере тушения могут слиться в один (Рис.). Это приводит к тому что фактически каждый образец даже из серии может быть абсолютно уникален и это большая проблема.

Чтобы учесть процессы тушения флуоресценции и потери эффективности регистрации пробы, в автоматическом режиме в современных спектрометрах перед измерением на короткое время под дно спектрометра подносится внешний стандарт (гамма-излучатель в области малых и средних энергий, высокоэнергетический бета-излучатель будет пронизывать флакон, не взаимодействуя с ним). При взаимодействии гамма-излучения происходит комптоновское рассеяние или фотоэффект и образуются электроны, которые вызывают в жидкостно-сцинтилляционном флаконе сцинтилляции, те же самые процессы, которые вызывают бета-частицы от пробы. В итоге получается некий спектр внешнего стандарта. В зависимости от того, что находится в этом флаконе (какие-либо тушители флуоресценции или примеси) этот спектр внешнего стандарта будет точно также смещаться/уменьшаться, как и спектр пробы. Далее каким-либо способом можно охарактеризовать этот процесс количественно. Например, просто взять площадь спектра внешнего стандарта в некой идеальной системе и сравнить с площадью спектра исследуемой смеси. Или же разрезать спектр пополам и посмотреть отношение того, что попало в одну область к отношению к тому что попало в другую область. Эти численные характеристики называются параметрами гашения, то есть они численно характеризуют количество примесей и те энергетические потери, которые в системе ушли не на сцинтилляцию (возбуждение молекул), а на безызлучательные процессы.

Существует еще один параметр гашения $tSIE$ - это центр масс спектра внешнего стандарта. Когда $tSIE$ высокий – нет гасителей в системе. Далее по каплям начинаем прибавлять гаситель – нитробензол или CCl_4 . В итоге падает эффективность регистрации, спектр смещается и параметр $tSIE$ отражает численно каким образом этот спектр начинает смещаться. По кривым эффективности можно легко восстановить эффективность в измеряемом образце даже если они сильно различаются по составу и по свойствам системы.

Разрешающая способность (полуширина на полувысоте пика) твердотельных (полупроводниковых) и жидкостно-сцинтилляционных детекторов отличается и зависит от количества регистрируемых событий. Разница количества регистрируемых событий у этих детекторов на порядки величин. В любом нормальном распределении если

увеличить количество экспериментов, то разрешение увеличивается. Количество событий в полупроводниковом больше поэтому разрешение в нем лучше. С помощью полупроводникового детектора можно изучать сложные смеси (десятки радионуклидов) и будут хорошо разрешены пики, в жидкостно-сцинтилляционном методе это сделать нельзя. Для каждой задачи нужно выбирать свой детектор, где-то важна эффективность, а где-то хорошее разрешение.

Альфа-спектрометрия

Альфа-спектрометрия чаще всего реализуется не в варианте жидкостно-сцинтилляционной, а в варианте полупроводниковой спектрометрии. На Рис. 4. 4 изображен альфа-спектрометр, в окошках находятся ячейки, а в них детектор из сверхчистого кремния, покрытого ультратонким слоем золота. К ячейке приложена разность потенциалов и туда же помещается проба. Происходит радиоактивный распад, альфа-частицы попадают в детектор, вызывается ток ионизации, который мы измеряем. Гамма-спектрометрию мы можем снимать просто на воздухе, в альфа-спектрометрии это невозможно. Проникающая способность фотонного излучения у рентгеновских и гамма-квантов намного больше чем у альфа-частиц. В воздухе при нормальном давлении и влажности проникающая способность альфа-частиц равна единицам сантиметров или даже миллиметров в конденсированных средах. Поэтому даже наличие воздуха в камере очень сильно влияет на поглощение. Из-за этого все измерения проводятся в вакууме. И сама проба в отличие от гама-спектрометрии должна быть не большой, часто используют очень тонкий слой пробы. Это делается для того, чтобы поглощение в самом препарате было минимизировано.

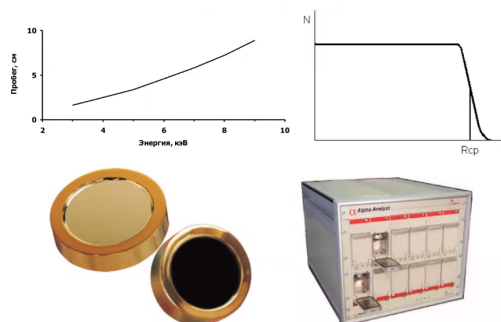


Рис. 4. 4. Альфа-спектроскопия.

Сравнение различных видов спектрометрии (на примере определения содержания Рb-210)

Рассмотрим цепочку радиоактивного распада образования свинца-210 из радия-226. Свинец-210 используется в геохимии, а точнее в геохронологии. Этот радионуклид позволяет определять возраст того или иного объекта. Радон-222 летуч, после образования он улетает в атмосферу и распадается на свинец-210, который связывается с аэрозольными частицами (или взвесью) и постепенно выпадает на дневную

поверхность и поверхность океанов и морей. Допустим у нас есть некий водоем и свинец-210, который поступает из атмосферы и накапливается в донных осадках, поскольку в воде он нерастворим. В результате получается, что если мы возьмем пробу донного осадка, то есть геологическую трубку разрежем послойно, то получится что верхний слой всегда обогащен свинцом-210, а по мере заглубления содержание свинца-210 уменьшается. На определенной глубине мы выходим на постоянное значение, которое все время поддерживается за счет распада радия внутри самого донного осадка.

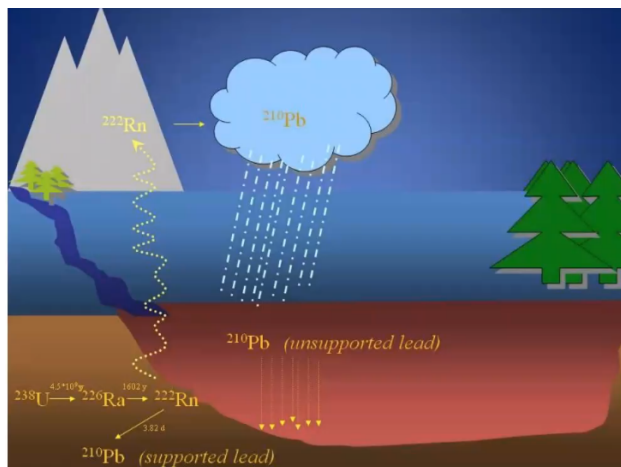


Рис. 4. 5. Превращение урана-238 в свинец-210.

Образующийся радионуклид свинец-210 можно детектировать с помощью различных методов:

1. Гамма-спектрометрия Pb-210;
2. Бета-спектрометрия – накопление дочернего Bi-210 (жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия, низкофоновый пропорциональный счет);
3. Альфа-спектрометрия (Po-210);
4. Черенковский счет (накопление Bi-210).

Несмотря на все недостатки (маленькая энергия, маленькая вероятность) чаще всего используют гамма-спектрометрию, поскольку для этого метода не нужно проводить вскрытие минерала и химическое выделение радионуклида, или не нужно готовить технически сложные препараты для измерения, для этого методы нужны минимальные химические процедуры. Поэтому больше 90% статей в которых определяют свинец-210 используют гамма-спектрометрию.

Критерии выбора метода определения радионуклидов

1. Фон (результат холостого опыта);
2. Разрешение по энергии, по времени;
3. Эффективность регистрации;
4. Минимально детектируемая активность ($3\sigma_{\text{ВКГ}}$);

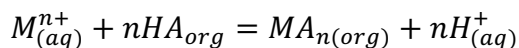
5. Критерий качества $KK = \frac{eff^2}{BKG}$;
6. Доступность;
7. Экономия времени и ресурсов.

Наиболее важным критерием считается экономия времени и ресурсов. И обычно предпочтительнее использовать не деструктивные методы.

Уточним, что такое разрешение по времени и разрешение по энергии. Допустим влетела частица в детектор, ФЭУ работают с разрешением по времени, то есть у них есть разрешающая способность по времени заданная оператором (микро или наносекунды). Пока частица летит внутри детектора происходит масса вспышек, яркость этой вспышки дает сигнал, то есть чем больше фотонов вылетело, тем больше энергетические потери, тем больше энергия, таким образом получаем развертку по энергии. Дальше частица поглотилась и произошло следующее событие – влетела еще одна частица с другой энергией и т.д. ФЭУ эти события измеряет по отдельности во времени, и мы получаем уже развертку по времени. Поэтому условно мы лимитированы по максимальной активности, которую можем измерять. Если препарат очень высоко радиоактивный и одновременно происходит большое количество распадов, то не получится адекватный спектр, он будет суммироваться, т.е. прибор будет не в состоянии с разрешением допустим наносекунды разрешить их во времени.

Основы радиоаналитической химии

Пусть нужно определить радионуклид, если отсутствует возможность использования гамма-спектрометрии. Например, нужно определить стронций-90. Опаснейший радионуклид, потому что ведет себя как кальций, активно поглощаясь при росте костей костным веществом. У стронция-90 нет гамма-излучения, только бета-. Нужно определить концентрацию стронция на фоне огромного количества других бета-излучателей, например, в молоке. Просто исследовать молоко с помощью жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии нельзя, поскольку помимо этого получится спектр природных радионуклидов, калия-40, свинец-210 и т.д. Значит нужно химически выделить стронций-90. Самый рутинный тривиальный и давно известный метод – метод жидкостной экстракции или жидкость-жидкостной экстракции. Берутся две несмешивающихся фазы: экстрагент в органической фазе и проба (обычно в водной фазе). Перемешиваем растворы и на границе раздела фаз происходит химическая реакция образования комплекса, т.е. переход части компонентов в состав органической фазы.



Коэффициент экстракции K_{ex} является константой равновесия реакции.

$$K_{ex} = \frac{[MA_{n(org)}][H_{(aq)}^{+}]^n}{[M_{(aq)}^{n+}][HA_{org}]^n}$$

Коэффициент распределения K_D определяется по формуле:

$$K_D = \frac{C_{M(org)}}{C_{M(aq)}}$$

А коэффициент удерживания R пропорционален коэффициенту удерживания:

$$R = \frac{K_D}{K_D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \cdot 100\%$$

В эксперименте нужно подобрать такие условия чтобы селективно выделить исследуемый компонент на фоне сложной смеси. Условия хорошего разделения компонентов: коэффициент распределения искомого компонента должен быть сильно больше чем коэффициент распределения других компонентов. В случае двухкомпонентной системы произведение коэффициентов распределение равно единице.

Существуют различные виды экстрагентов: кислотные, нейтральные и основные. Наиболее селективный экстрагент к стронцию-90 является дитретбутилциклогексано-18-краун-6.

Жидкостная экстракция плоха тем, что образуется огромное количество органических отходов, которые нужно правильно утилизировать, а именно сдавать в специальные пункты, это весьма затратно и при этом загрязняется окружающая среда. Поэтому этот метод вытесняет экстракционная хроматография (твердофазная экстракция).

В экстракционной хроматографии используются преимущества и возможности жидкостной экстракции и хроматографии. Те же самые экстрагенты наносим на пористые шарики, которыми заполним колонку и получим ту же самую систему без органических растворителей. При этом межфазная реакция идет уже не на границе раздела органическая и водная фаза, а на границе раздела твердая фаза (инертная подложка с нанесенным экстрагентом) и раствором. Например, изменяя кислотность среды можно отделить плутоний от других примесей (рис.). Для каждой конкретной задачи нужно смотреть какие есть возможности, какие можно использовать экстрагенты, колонки и какие примеси будут мешать в пробе. Также можно восстанавливать ионы в пробе чтобы они не влияли на коэффициент извлечения необходимого радионуклида.

Радиоаналитическая химия включает в себя определение радионуклидов, как правило по их радиоактивному излучению, а также любых других элементов с использованием ионизирующих излучений (ионных пучков, нейтронов, фотонов).

Идентификация источников поступления искусственных радионуклидов

Для чего используется радиоаналитическая химия? Помимо огромного количества технологических задач, научных задач, задач, связанных с технологией

ядерного топливного цикла, радиоаналитическая химия используется в криминалистике (nuclear forensics). В зависимости от того, что у вас в источнике вы можете установить его происхождение. Например, таможенники нашли у человека при пересечении границы какой-то тяжелый материал, сделали исследования, определили изотопные соотношения. Часть плутония-239 с помощью нейтронных потоков превращается в другие изотопы плутония. И зная силу взрывной волны, детонацию, можно определить участвовал ли человек в этом происшествии. Также можно вычислить кражу, например, высоко обогащенного урана, вплоть до того из какого реактора украли радионуклид. Здесь даже не поможет смешение вещества из разных источников.

Лекция 5. Ядерные реакции. Производство радионуклидов

Для чего нужны радионуклиды и зачем изучать ядерные реакции? Основным потребителем радионуклидов на данный момент считается ядерная медицина. В основном радионуклиды применяются в диагностике, в меньшей степени терапия разного рода раковых и прочих заболеваний. Помимо медицины радионуклиды используются в различных технических задачах, например, некоторые измерительные приборы (измерители плотности, дефектоскопы и др.) могут содержать радионуклидные источники. Также радионуклиды применяются для химических, биологических и прочих научных исследований. Несомненно, оружейная отрасль использует радионуклиды, в частности плутоний-239.

Ядерные реакции

Ядерные реакции – процессы, идущие при столкновении ядер или элементарных частиц с другими ядрами, в результате которых изменяются квантовое состояние и нуклонный состав исходного ядра, а также появляются новые частицы среди продуктов реакции. Первая ядерная реакция была открыта Резерфордом в 1911 г.



Источником альфа-частиц в то время служили препараты радия и продукты его распада. Еще одно фундаментальное открытие, связанное с ядерными реакциями, было осуществлено в 1934 году Ф. и И. Жолио-Кюри:



То, что в ходе ядерной реакции получился фосфор было доказано экспериментально химическими методами, он осаждался в виде фосфата кальция и кроме того в восстановленной форме он образовывал газ фосфин. Это был первый опыт, в котором радиоактивный элемент был получен искусственно. До этого все радиоактивные элементы выделяли из природных сред (из минералов урана, тория).

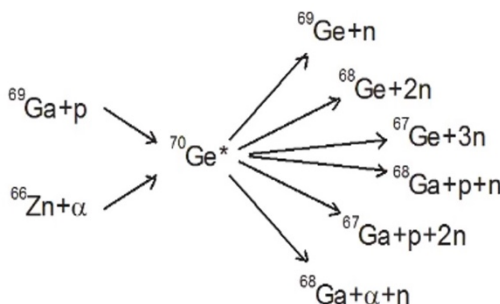


Рис. 5. 1. Пример ядерной реакции.

Когда мы облучаем мишень каким-то типом частиц или квантов у нас как правило возможно образование достаточно большого количества разных продуктов. В принципе, как и в химической реакции, если мы смешали какие-то исходные реагенты, вовсе не обязательно получим один продукт. Например, при облучении протонами галия-69 можно получить много продуктов (Рис. 5. 1). Реагенты называют входным, а продукты выходным каналами. Реакция может идти по разным каналам.

Общепринятой классификации ядерных реакций не существует. Но существует несколько специальных типов которые носят особые названия. Реакции могут быть:

1. Деления (большое тяжелое ядро, например, уран-235 под действием частицы или кванта может разделиться на два осколка соизмеримой массы);
2. Синтеза (два относительно легких ядра сливаются в какое-то более тяжелое, как правило при этом больше ничего не испускается, такие реакции в основном термоядерные, поскольку требуется температура для протекания реакции);
3. Рассеяния (упругого и неупругого);
4. Захвата нейтронов;
5. Фотоядерные (реакции под действием гамма-квантов, электромагнитного излучения, т.е. фотонов, нужна высокая энергия фотонов несколько десятков МэВ);
6. Электроядерные;
7. Под действием ионов и др.

Нуклидная диаграмма часто нужна для планирования путей получения радионуклидов или понимания во что превращается радионуклид в результате ядерной реакции. Все что существует в нашей солнечной системе это некий продукт прежних ядерных реакций в каких-то других звездах.

Чтобы охарактеризовать ядерную реакцию количественно используют сечение ядерной реакции. Это вероятность того, что система двух взаимодействующих частиц перейдет из одного состояния в другое, так называемая «эффективная площадь» ядра.

$$N = \sigma N_0 n \quad (5.1)$$

Где N_0 -число частиц, прошедших через единичную площадь, n -число ядер на этой площади, N -число взаимодействий.

Геометрический смысл вероятности – если мы пытаемся попасть в какую-то мишень, то вероятность попадания в эту мишень тем больше чем больше площадь этой мишени. И в таком случае можно выражать вероятность в единицах площади. Процесс ядерной реакции это нечто более сложное чем просто попадание в мишень, существует множество факторов, в частности связанных со строением ядра и поэтому в разных ядерных реакциях сечение различно. Чем больше ядер прошло через мишень или чем

больше было ядер, тем больше вероятность. Размерность σ квадратные сантиметры в СИ, но обычно используется в барнах ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$). Один барн примерно соответствует площади поперечного сечения ядра средних размеров.

Энергетика ядерных реакций

В ядерных реакциях работает закон сохранения энергии. Радиоактивные распады идут всегда с выделением энергии. Но ядерные реакции могут быть и эндотермическими и экзотермическими. Ядерные реакции характеризуются величиной Q – энергетический эффект реакции (МэВ). Рассчитать её очень просто по таблице с атомными массами (не таблице Менделеева).

$$Q = -931,5\Delta M \quad (5.2)$$

Если масса уменьшается, то энергия выделяется $Q > 0$ (реакция экзотермическая). В случае эндотермической реакции энергию для протекания реакции нужно откуда-то взять, чаще всего её берут за счет ускорения налетающих частиц, то есть за счет кинетической энергии. Значит она должна преодолеть порог реакции. Он не тождественен Q , поскольку есть закон сохранения импульса. Когда налетающая ускоренная частица врывается в ядро, часть энергии передается в виде внутренней энергии, а часть переходит в кинетическую энергию. Таким образом полученная система из двух объектов продолжает двигаться.

$$E_{tr} = -Q \frac{M_1 + M_2}{M_2} \quad (5.3)$$

Есть еще одна величина которая препятствует протеканию ядерных реакций – кулоновский барьер. Не обязательно реакция пойдет легко и быстро если энергия налетающей частицы больше порога. Ядро заряжено положительно, налетающая частица тоже может быть заряжена положительно (альфа-частица, протон, ядро дейтерия и др.) и если она взаимодействует с ядром, то кулоновский потенциал ядра её отталкивает. Это не наблюдается в случае, когда налетающая частица нейтрон. Кулоновский барьер действует и на влетающую частицу и на вылетающую. И влетает заряженная частица тяжело и вылетает из мишени тоже тяжело. Альфа-распад происходит сквозь барьер с помощью туннельного эффекта.

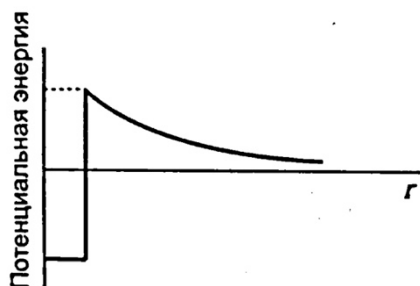


Рис. 5. 2. Кулоновский барьер.

Типичный механизм ядерных реакций

Наиболее распространенный механизм характерный для большинства реакций, протекающих при небольших и средних энергиях (примерно до 100 МэВ) протекает через образование составного ядра (компаунд ядра). Эту теорию предложил Н. Бор. Время жизни составного ядра на несколько порядков больше чем, то время которое нужно частице чтобы пролететь расстояние равное диаметру этого ядра. Порядка 10^{-20} - 10^{-23} секунды нужно частице чтобы пролететь это расстояние, а время жизни оценивается где-то в 10^{-14} секунды. Составное ядро — это некая квантовая система, которая может существовать в виде дискретных энергетических состояний, т.е. у нее есть основное состояние, первые возбужденный уровень и т.д. Составное ядро может существовать в виде разных конфигураций нуклонов, которые соответствуют разным энергетическим состояниям. Расстояние между основным уровнем и первым возбужденным как правило достаточно большое, между первым возбужденным и вторым чуть-чуть меньше и дальше энергетические уровни начинают сближаться и в высоко возбужденном состоянии уровни начинают практически сливаться, т.е. мы попадаем в область где ядро может существовать в любом энергетическом состоянии.

Резонансные процессы

Допустим частица налетает на ядро, и мы меняем энергию этой частицы (например, на ускорителе), при определенных энергиях этой частицы кинетическая энергия достаточна для того, чтобы образовалась составное ядро в каком-то из возбужденных резонансных состояний. Если энергия альфа-частицы такова что образуется это состояние, то сечение резко увеличивается. Значит при определенных энергиях налетающих частиц происходит резонанс (Рис. 5. 3). Это возможно, когда реакция может протекать при относительно низких энергиях, если бы энергия была большая, мы бы попали туда где все уровни уже слились в один.

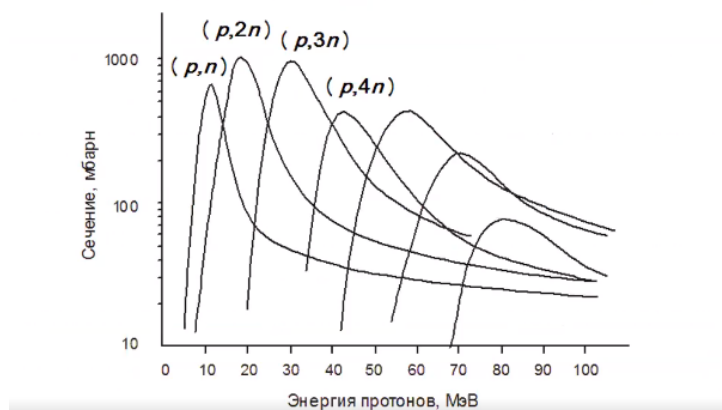


Рис. 5. 3. Зависимость сечений реакции $^{125}\text{Te}(p, xn)^{125-x}\text{I}$ от энергии протонов.

На резонансных процессах построен один из методов исследования тонких слоев вещества. Например, нам нужно узнать сколько и на какой глубине находится бора в каком-то материале. Можно облучать материал альфа-частицами и регистрировать вылетающие протоны – это количественное определение бора. Распределение бора по глубине можно найти с помощью резонанса, найти при какой энергии альфа-частиц произойдет резонанс, где будет максимум и таким образом мы можем легко посчитать какой глубине соответствует этот максимум, поскольку пока альфа-частица проникает в глубину она теряет энергию.

Рассмотрим еще один пример резонансного процесса. Как происходит горение гелия в звездах? Два гелия не могут соединиться в ядро бериллия-8, поскольку он неустойчив. Энергия трех альфа-частиц или энергия альфа-частицы и бериллия-8 практически соответствует значению резонанса. Если еще добавить кинетическую энергию за счет температуры, то произойдет резонанс. Если бы эта энергия отличалась от резонанса, то вероятность такой реакции была бы ничтожно мала.

Осуществляемые реакции на ускорителях протекают как правило при гораздо более высоких энергиях чем термоядерные реакции. Поскольку разогревом добиться большой кинетической энергии трудно, проще взять источник ионов и ускоритель и ускорить их до нужной энергии (хоть до ГэВ). Если мы работаем в области больше 100 МэВ, то реакции часто идут уже нерезонансным образом, то есть квантовые эффекты практически не сказываются. При больших энергиях существует испарительная модель ядра. Если образовалось компаунд ядро, оно несёт огромный запас внутренней энергии, который должен быть каким-то образом дальше сброшен. Предполагается что сброс этой энергии происходит путем вылета отдельных частиц из ядра (испарение). Энергия, переданная ядру, успевает перераспределиться между нуклонами, и, если энергия какого-либо нуклона превысит энергию связи, он покидает ядро. Если ядро по-прежнему имеет избыток энергии, вылетает вторая частица и т.д., остаточная энергия возбуждения излучается в виде гамма-кванта.

Все эти теории хорошо описывают экспериментальные данные. Соотношение продуктов реакции определяется энергией возбуждения составного ядра и не зависит от того, из каких компонентов оно получено. Экспериментальные данные могут отличаться друг от друга, поскольку такие опыты достаточно трудоемки и есть масса источников погрешности. Превращение компаунд ядра не зависит от пути его образования – это приближение, на самом деле, например, вылет частиц происходит неравномерно, а он в частности зависит от того как налетала частица на мишень.

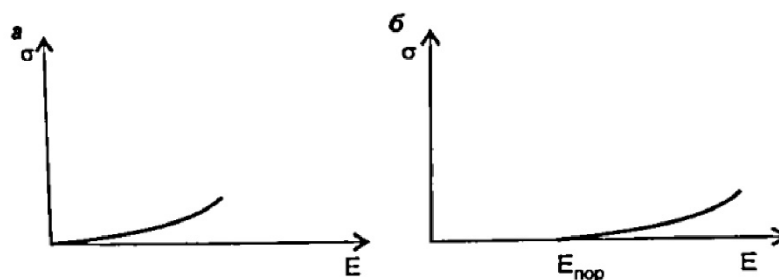


Рис. 5. 4. Зависимость сечения экзотермической (а) и эндотермической (б) реакции ядра с заряженной частицей от энергии в области низких энергий.

Что касается влияния кулоновского барьера на функцию возбуждения. Функция возбуждения – это зависимость сечения реакции от энергии налетающих частиц (Рис. 5. 3). Если речь идет о положительно заряженной частице, а таких процессов достаточно много, как минимум половина, то во всех этих случаях кулоновский барьер препятствует протеканию реакций. Для экзотермических реакций нарастание сечения начинается с нуля, а для эндотермических с порога реакции. Чем больше мы закачиваем энергии в компаунд ядро, тем больше становится вероятность многочастичных процессов, то есть с какого-то момента на отщеплении одного нейтрона процесс не останавливается. Разные реакции могут конкурировать в каком-то энергетическом диапазоне.

Реакции под действием нейтронов

Нейтрон – частица нейтральная, кулоновского барьера нет. Это значит, что нейтроны могут захватываться ядрами при любых энергиях нейтронов, если этот процесс энергетически выгоден. Чем медленнее нейтрон, тем легче его захватить ядром. Чем больше времени нейтрон проводит в окрестности ядра, тем больше вероятность захвата. Следовательно, сечение растет с уменьшением энергии нейтрона. И здесь очень важную роль играют резонансные процессы, поскольку энергии нейтронов небольшие. Для тепловых нейтронов (скорость нейтронов соответствует скорости молекул газа) сечение принимает большие значения.

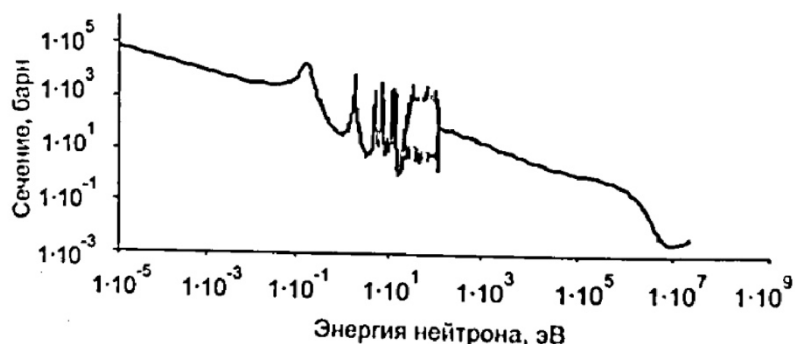


Рис. 5. 5. Зависимость сечения реакции $^{176}\text{Lu}(n, \gamma)^{177}\text{Lu}$ от энергии нейтронов (результаты расчета).

Источники нейтронов являются более сложными объектами чем источники заряженных частиц. Нет способов выделения узкой монохроматической составляющей. Поэтому кривые с большой детальностью можно построить только теоретически. В тепловой области нейтронов сечение максимальное, в эпитепловой (резонансной) области сказываются резонансные процессы, про которые говорили ранее.

Производство радионуклидов

Вся описанная выше теория нужна для того, чтобы спланировать метод получения того или иного радионуклида, предложить стратегию производства, выбрать оптимальный путь и получить то, что нужно, определенной массы и определенного качества. Основные характеристики качества радионуклидной продукции:

1. Удельная активность (количество распадов на единицу массы);
2. Радионуклидная чистота.

Разделение изотопов затратно и слишком трудно. В ходе синтеза обычно получается смесь изотопов, в которой есть стабильные и радиоактивные изотопы одного и того же элемента. Желательно чтобы кроме нашего радиоактивного изотопа других изотопов элемента было чем можно меньше, либо не было вовсе. Эта задача нетривиальная и как правило она часто определяет выбор стратегии производства. В обычной химии если мы получили смесь продуктов реакции, то их легко можно разделить, например, в хроматографе. В случае если мы получили медь-64 и медь-67 так сделать не получится.

Производство радионуклидов началось примерно в 1931 г. Лоуренс сконструировал первый циклотрон и разработал метод ускорения заряженных частиц.

Когда мы хотим спланировать метод получения того или иного радионуклида, мы открываем нуклидную карту. Поскольку для синтеза радионуклида сырьем могут служить какие-то его соседи в таблице Менделеева. Исходные радионуклиды должны быть доступными или хотя бы стабильными и существовать в природе. Чем ближе

нуклид находится к линии стабильности, тем более низкие энергии протонов нужны для реакции и сама реакция будет типа (p, n). Чем дальше от линии стабильности, тем более высокие энергии и нужны реакции, например, (p, 4n). В этом случае нужно будет циклотрон с энергией порядка 70 МэВ.

Получение радионуклидов без носителя на реакторах

Кроме циклотронов и других ускорителей положительно заряженных частиц для производства радионуклидов часто используют реакторы. Бета-минус-излучатели как правило производятся на атомных реакторах, потому что имеют избыток нейтронов. Часто в медицине их используют для терапии (есть поражающий фактор). Бета-плюс-излучатели или электронный захват как правило получают на ускорителях и используют для медицинской диагностики (не нужны поражающие факторы).

Как получить нуклид с помощью реактора? Самая распространенная ядерная реакция, которая идет под действием нейтронов это захват нейтрона (n, γ). Эта реакция практически никогда не дает продукт с высокой удельной активностью, потому что мы получаем изотоп того же самого элемента и естественно остается какое-то количество непрореагировавшего исходного сырья. Но существуют другие процессы, которые могут приводить к образованию другого химического элемента, а значит могут давать продукт с высокой удельной активностью, например, реакции (n, p) под действием быстрых нейтронов. Второй пример, когда на (n, γ) процесс не останавливается, а дальше сопровождается бета-распадом и получается изотоп другого химического элемента. Также используют реакции деления, когда из тяжелых ядер, например, из урана-235 получают молибден-99, а это очень важный радионуклид в медицине, так как он является источником технеция-99m – основного диагностического радионуклида. 90% исследований в ядерной медицине это исследования технеция-99m.

Источник откуда можно брать данные по изотопам, периодам полураспада, содержанию стабильных изотопов в естественной смеси, энергиям излучения: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nucSearch.asp>. Данные по ядерным реакциям можно найти на сайте <http://cdfc.sinp.msu.ru/exfor/index.php>.

Расчет наработанной активности

Сколько можно получить радионуклида тем или иным методом? Существует универсальная формула, которая позволяет проводить подобные расчеты, но она работает только в случае короткого облучения и тонкой мишени.

$$N_2 = \sigma N_1 \Phi t \quad (5.4)$$

Где N_1 -ядер в мишени, Φ -поток частиц (шт/см²/с), σ -сечение (см²).

Сечение зависит от энергии налетающих частиц, пока частицы идут сквозь мишень они теряют энергию, сечение меняется. Тонкая мишень подразумевает тот процесс, в котором сечение и энергию можно считать постоянными.

Для заряженных частиц неудобно считать налетающие частицы по штукам, а удобно считать ток ускорителя в микроамперах, либо заряд в микроамперах на час облучения.

$$N_2 = 6,24 \cdot 10^{18} \sigma N_{IV} I t x / z \quad (5.5)$$

Где N_{IV} -ядер в см^3 мишени, I -ток (А), x -толщина мишени (см), z -заряд частиц.

Здесь не учитывается распад за время облучения и не учтено выгорание мишени. На циклотронах этим можно пренебречь, на реакторах уже нельзя, поскольку там облучение длительное. Для толстой мишени необходимо знать зависимость сечения от энергии.

Интегрированием выражения (5.4) можно получить выражение для толстой мишени без учета распада:

$$A = Y i t \quad (5.6)$$

Где A -активность (Бк), Y -выход (Бк/мкАч), t -время облучения. И выражение для толстой мишени с учетом распада за время облучения:

$$A = Y i (1 - e^{-\lambda t}) / \lambda \quad (5.7)$$

Под толстой мишенью подразумевается мишень, которая полностью поглощает частицы или по крайней мере снижает энергию налетающих частиц до порога реакции. Во время облучения получается тоже самое что и в случае с вековым равновесие, если у нас постоянная скорость образования, а скорость распада пропорциональна количеству, то в какой-то момент скорости образования и распада уравниваются, поэтому долго облучать мишень нет никакого смысла. Разумное время обычно не превышает один-два периода полураспада.

Как оптимизировать наработку?

1. Использовать оптимальную энергию частиц (энергию можно регулировать на самом ускорителе или меняя толщину мишени, устанавливая какой-либо поглотитель перед мишенью);
2. Увеличить ток (лимитирует устойчивость мишени и снятие с мишени тепла);
3. Дольше облучать (для короткоживущих не имеет смысл дольше $2T_{1/2}$);
4. Использовать материал с максимальным содержанием изотопа-мишени.

Лекция 6. Радиационная безопасность. Часть 1

Первые жертвы радиоактивного излучения. Радиация вокруг нас и опасность радиоактивного излучения

Кларенс Медисон Далли – ассистент Эдисона в работе с рентгеновским излучением. Скончался от пластической анемии.

Мария Склодовская-Кюри – великий ученый, дважды лауреат Нобелевской премии, скончалась от пластической анемии.

Радиевые девушки – около 4000 человек подверглись воздействию излучения радия при изготовлении и применении «люминесцентных радиевых красок». Наблюдались случаи некроза челюсти и возросла вероятность заболевания различными формами анемий.

На самом деле все люди на земле постоянно находятся под действием облучения (Рис. 6. 1). Источники естественного облучения подразделяют на два типа: внешние (космическое, техногенное и радионуклиды земли) и внутренние (радионуклиды в организме). Из них наиболее важным является космическое облучение, которое возникает из-за высокоэнергетических частиц, приходящих от звезд и других планет. Эти частицы вызывают вторичное излучение в атмосфере, которое попадает на Землю.



Рис. 6. 1 Влияние естественного излучения на человека.

Основная опасность для живых организмов заключается в ионизирующем излучении (ИИ). При его прохождении через вещество происходит ионизация молекул, их возбуждение и образования радикалов. В конечном итоге возникают частицы, обладающие высокой энергией и вступающие в химические реакции в веществе. Помимо этого, под действием ИИ может происходить разложение химических соединений (радиолиз). Необходимо отметить тот факт, что биологический эффект, возникающий под действием ИИ, может происходить не сразу, а через месяцы и года.

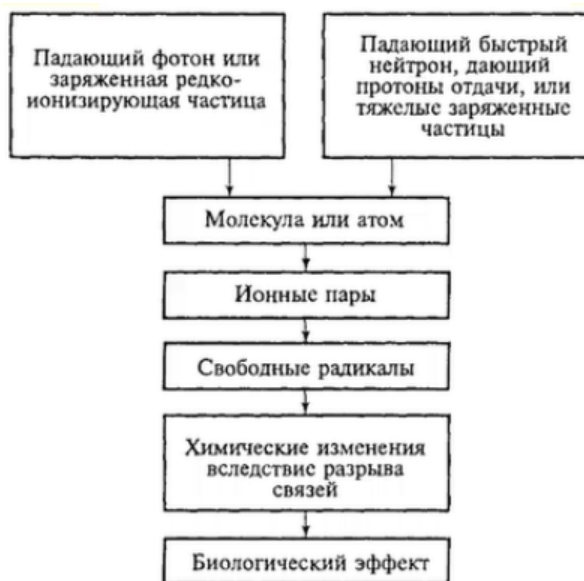


Рис. 6. 2 Схема первичных физико-химических процессов на пути от ионизации к первичному биологическому эффекту.

Радиационно-химический выход. Радиоллиз воды и его последствия

Количественной мерой изменения физико-химических свойств вещества при радиоллизе является радиационно-химический выход, который обозначается буквой G и определяется количеством возникших/разрушившихся частиц (молекул, радикалов, ионов) или изменившихся параметров вещества (количеством разрывов или сшивок в полимерах, изменения угла вращения плоскости поляризации и другие). По определению радиационно-химический выход равен отношению изменения концентрации к поглощенной дозе.

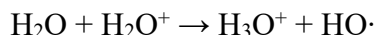
$$G = \frac{dC}{dD_{\text{погл}}} \quad (6.1)$$

Единица измерения моль/Дж (СИ) или молекул/100 эВ. 1 молекула/100 эВ = 0,1036 мкмоль/Дж. Для определения радиационно-химического выхода можно использовать дозиметр Фрикке. Суть его работы заключается в том, что при облучении раствора, содержащего ионы Fe^{2+} , они окисляются до ионов Fe^{3+} . Для определения изменения концентрации пользуются тем фактом, что Fe^{3+} обладает сильным поглощением света при длине волны 304 нм, в то время как ионы Fe^{2+} не поглощают свет при этой длине волны.

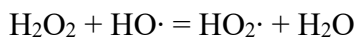
Под действием излучения с высокой энергией молекула воды может разлагаться по-разному механизму: диссоциация (I), образование возбужденной молекулы воды и распад ее на два радикала (II), распад возбужденной молекулы воды на молекулу водорода и радикал кислорода (III).



Образовавшиеся первичные частицы очень реакционноспособны и вступают во вторичные реакции с водой:



Радикалы, которые образовались в ходе всех этих процессов, могут дальше взаимодействовать друг с другом, что приводит к следующим химическим реакциям:



Радикал $\text{HO}_2\cdot$, по сравнению с другими, обладает низкой реакционной способностью и поэтому может диффундировать в соседние отделы клетки и взаимодействовать с биомолекулами и молекулами ДНК. Все это приводит к нарушению функционирования/гибели клеток, затем к повреждению органов и всего организма в целом.

Устойчивость клеток к облучению

Опыты, которые проводили на различных культурах клеток или живых организмах, показали, что зависимость доза-эффект достаточно сложная. Существует несколько моделей, описывающих устойчивость клеток к облучению. Самая распространенная из них – линейно-квадратичная модель. В этой модели гибель клеток S в зависимости от дозы D описывается полиномом второго порядка, уравнение (6.2).

$$S = e^{-(\alpha D + \beta D^2)} \quad (6.2)$$

Для сильноионизирующих излучений гибель клеток зависит от дозы по экспоненциальному закону (6.3).

$$S = e^{-D/D_0} \quad (6.3)$$

где D_0 – доза, при которой гибнет 37% клеток.

Для оценки биологического действия ионизирующего излучения (БДИИ) проводилось много экспериментов над животными и изучались последствия действия радиации на людей (Хиросима и Нагасаки). На Рис. 6. 3 представлены данные, которые

четко показывают, что для БДИИ характерен латентный (скрытый) период, то есть развитие лучевого поражения может проявляться не сразу. Латентный период может длиться от нескольких минут до десятков лет в зависимости от дозы облучения, радиочувствительности и условий облучения. Так же стоит отметить, что БДИИ может распространяться и на последующие поколения, так как ИИ влияет на наследственный аппарат.



Рис. 6. 3 Зависимость вероятности заболевания от времени после облучения.

БДИИ может вызывать два вида эффекта в организме. Первый – детерминированный пороговый эффект (лучевая болезнь, лучевой дерматит, лучевое бесплодие и т.д.), для него характерна четкая корреляция с получаемой дозой и ниже определенный дозы он не наблюдается. Второй – стохастический (вероятностный) беспороговый эффект (злокачественные опухоли, лейкозы, наследственные болезни). Для количественной характеристики БДИИ вводится понятие доза.

Различные определения доз

Поглощенная доза (D). В качестве основной меры воздействия ИИ на вещество вводится понятие поглощенная доза – величина энергии ИИ, переданная веществу, рассчитывается по формуле (6.4):

$$D = \frac{dE}{dm} \quad (6.4)$$

где dE – средняя энергия, переданная ИИ веществу, находящемуся в элементарном объеме, dm – масса вещества в этом объеме. Энергия может быть усреднена по любому определенному объему и в этом случае средняя доза будет равна полной энергии, переданной объему, деленной на массу этого объема. Единица измерения $\text{Дж/кг} = 1\text{Гр (СИ)}$ или $1\text{ рад} = 0,01\text{ Гр}$.

Эквивалентная доза ($H_{T,R}$). Если поглощенная доза может быть применена для любой материи, то для характеристики как излучение воздействует на живые организмы вводится понятие эквивалентной дозы. Эквивалентная доза – поглощенная доза в органе или ткани, умноженная на соответствующий взвешивающий коэффициент W_R для

данного вида излучения. Коэффициенты для каждого вида излучения указаны в таблице 6.1.

$$H_{T,R} = W_R \cdot D_{T,R} \quad (6.5)$$

где $D_{T,R}$ – средняя поглощенная доза в органе или ткани T , W_R – взвешивающий коэффициент для излучения R . Единица измерения СИ Зиверт (Зв). Взвешивающий коэффициент учитывает относительную эффективность различных видов излучения в развитии биологических эффектов.

Таблица 6.1. Взвешивающие коэффициенты для различных типов излучения.

Тип излучения	W_R
Фотоны любых энергий	1
Электроны и мюоны любых энергий	1
Альфа-частицы, осколки деления	20
Нейтроны (экстремальная зависимость с максимумом при энергии 0,5-2 МэВ)	От 2,5-20

Эффективная доза (E). Для того чтобы оценить какой вред организму приносит стохастический беспороговый эффект вводят понятие эффективной дозы. Эффективная доза – величина, используемая как мера риска возникновения отдаленных последствий облучения всего тела человека и отдельных его органов и тканей с учетом их радиочувствительности. Она рассчитывается, как сумма произведений эквивалентной дозы в органах и тканях на соответствующие взвешивающие коэффициенты, представленные в таблице 6.2.

$$E = \sum_T W_T \cdot H_{T,R} \quad (6.6)$$

где $H_{T,R}$ – эквивалентная доза в органе или ткани T , W_T – взвешивающий коэффициент для органа или ткани T . Единица измерения эффективной дозы – Зиверт (Зв).

Таблица 6.2. Взвешивающие коэффициенты для различных тканей.

Тип ткани	W_T	$\sum W_T$
Костный мозг, толстая кишка, легкие, желудок, молочная железа и остальные 13 тканей*	0,12	0,72
Гонады	0,08	0,08

Мочевой пузырь, пищевод, печень, щитовидная железа	0,04	0,16
Поверхность кости, головной мозг, слюнные железы, кожа	0,01	0,04

*Остальные 13 тканей: надпочечники, желчный пузырь, сердце, почки, лимфоузлы, мышцы, экстрагепатальный отдел органов дыхания, слизистая рта, поджелудочная железа, тонкий кишечник, селезенка, тимус, простата (муж.), матка (жен.).

Коллективная эффективная доза (S). Для оценки эффективности защиты персонала и населения вводится понятие коллективной эффективной дозы. Коллективная эффективная доза – рассчитывается как сумма всех индивидуальных эффектов доз за определенный период времени или за время выполнения какой-то операции.

$$S = \sum_i E_i \cdot N_i \quad (6.7)$$

где E_i – средняя эффективная доза на подгруппу населения, N_i – число людей в подгруппе. Для большой выборки людей, если известна функция $N = f(E)$, можно от суммы перейти к интегрированию. Специальная единица измерения, используемая для коллективной эффективной дозы человеко-зиверт.

Керма K. Все рассмотренные выше дозы, не учитывали какой тип излучения воздействует на организм. Для расчета дозы, полученной от косвенного излучения, вводится понятие Керма – величина энергии косвенного излучения, переданная веществу, рассчитывается по формуле (6.8).

$$K = \frac{dE}{dm} \quad (6.8)$$

где dE – полная кинетическая энергия всех заряженных частиц, возникающих под действием косвенно ионизирующего излучения (фотоны или нейтроны), в элементарном объеме, dm – масса этого объема. Единица измерения – Гр. Для низкоэнергетических фотонов ($E \leq 10$ МэВ) керма приблизительно равна поглощенной дозе.

Экспозиционная доза X. Первоначально характеристика воздействия излучения на вещество была определена не по поглощенной энергии, а по количеству созданных ионов в воздухе и поэтому было введено понятие экспозиционной дозы – мера ионизации воздуха в результате воздействия на него рентгеновского и γ -излучения.

$$X = \frac{dQ}{dm} \quad (6.9)$$

где dQ – заряд вторичных частиц, образующихся в массе вещества dm при полном торможении всех заряженных частиц. Единица измерения Кл/кг (СИ), внесистемная единица Рентген (Р). $1 \text{ Кл/кг} = 3876 \text{ Р}$.

Фотонное взаимодействие и взаимодействие γ -излучения с веществом

Рассмотрим фотонное взаимодействие с веществом исходя из того, что, проходя через вещество поток фотонов уменьшается по закону (6.10):

$$\frac{d\Phi}{dl} = -\left(\frac{\sigma N_A \rho}{A}\right) \Phi \quad (6.10)$$

где σ – «атомное» сечение взаимодействия, ρ – плотность вещества, N_A – число Авогадро, A – атомная масса. Введем параметр $\mu = \frac{\sigma N_A \rho}{A}$, а $\frac{\mu}{\rho} = \frac{N_A \sigma}{A}$ – характеристика ослабления излучения в веществе.

Существует несколько возможных вариантов взаимодействия γ -излучения с веществом: фотоэффект, Комптоновское рассеяние, образование пар и Рэлеевское рассеивание.

В данном случае Рэлеевское рассеивание можно не рассматривать, так как оно не создает дозу в веществе. Известно, что для фотоэффекта $\sigma \sim Z^4$, для Комптоновского рассеивания $\sigma \sim Z$, для образования пар $\sigma \sim Z^2$, где Z – заряд атома. В итоге на примере алюминия видно, что существуют такие области (Рис. 6. 4), что в I преобладает фотоэффект, во II преобладает Комптоновское рассеивание, а в III преобладает образование пар.

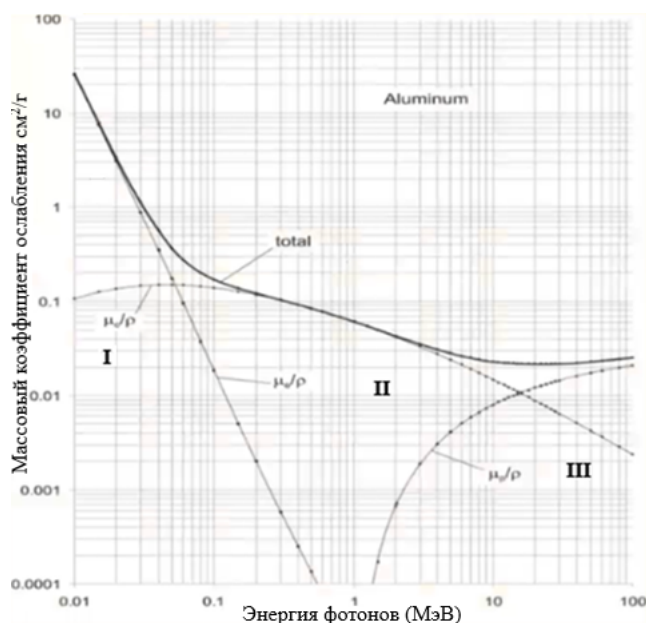


Рис. 6. 4 Зависимость массового коэффициента ослабления от энергии фотонов для алюминия.

На Рис. 6. 5 можно видеть, что при низких значениях Z область Комптоновского рассеивания превалирует в широком диапазоне энергии фотонов. Таким образом, при прохождении фотонного излучения через вещество (ткань) основная часть дозы вызвана Комптоновским рассеиванием фотонов.

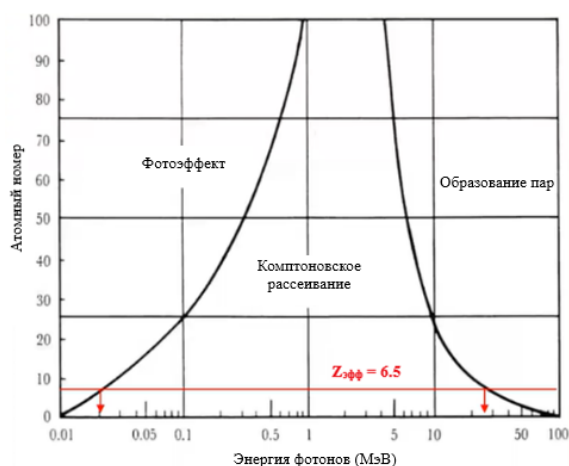


Рис. 6. 5 Области преобладания трех основных форм взаимодействия γ -излучения с веществом.

Керма в воздухе и ткани

Понятно, что плотность ионизации для воздуха будет ниже, чем для вещества, так как в веществе образуется гораздо больше ионов. Таким образом, Керма, рассчитанная для воздуха и для биологической ткани будет отличаться на некоторую величину. Причем в широком диапазоне энергий ($E = 0,3 - 15$ МэВ) коэффициент корреляции будет постоянен и будет зависеть от соотношения z к A , где z – атомный номер элемента, A – атомная масса. Соотношение Керма в биологической ткани к Керма в воздухе определяется по формуле (6.11):

$$\frac{K_{\text{тк}}}{K_{\text{возд}}} = (Z/A)_{\text{тк}} / (Z/A)_{\text{возд}} \approx 1,1 \quad (6.11)$$

Стоит так же отметить, что так как мы рассматриваем электронное равновесие, то максимальная доза, будет создаваться не на границе раздела воздух-вещество, а на какой-то глубине t_{max} . На **Рис. 6. 6** приведен график зависимости Керма и поглощенной дозы от расстояния от поверхности тела.

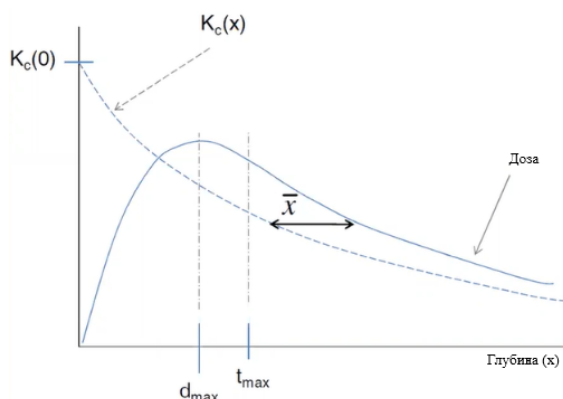


Рис. 6. 6 Зависимость Керма и поглощенной дозы от расстояния от поверхности тела.

Для точного определения поглощенной дозы живым организмом вводится понятие амбиентный эквивалент дозы $H^*(d)$ – эквивалент дозы, который создается в шаровом фантоме диаметром 30 см из тканеэквивалентного материала на глубине $d = 10$ мм от поверхности по диаметру, параллельному направлению излучения, в поле излучения, идентичном рассматриваемому по составу, флюенсу и энергетическому распределению, но мононаправленному и однородному (**Рис. 6. 7 (а)**). Амбиентный эквивалент дозы $H(d)$, используется для определения дозы, которую получил бы человек, если бы он находился на месте, где проводится измерение. Единица измерения амбиентного эквивалента дозы – Зиверт (Зв).

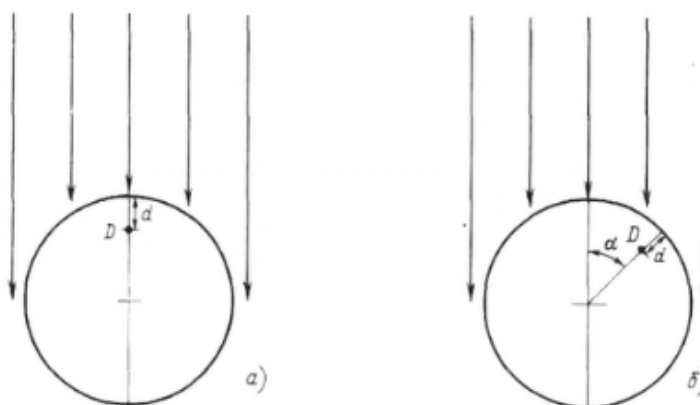


Рис. 6. 7 Доза, создаваемая в шаровом фантоме на глубине d (а) и под углом α (б).

Последствия облучения. Нормы и правила радиационной безопасности

В таблице 6.3. представлены различные дозы облучения и их пагубное влияние на человеческий организм.

Таблица 6.3. Тяжесть детерминированных эффектов в зависимости от дозы.

Доза, Гр	Результат воздействия
0,1	Удвоение генных мутаций
1,0	Возникновение острой лучевой болезни
3-5	Без лечения половина облученных умирает в течение 1-2 месяцев из-за нарушения действия клеток костного мозга
10-50	Смерть наступает в течение 1-2 недель из-за поражения желудочно-кишечного тракта
100	Смерть наступает через несколько часов или дней из-за повреждения центральной нервной системы

Все нормы и правила основаны на опыте человечества, полученного при воздействии радиации на живые организмы и на трех базовый принципах.

1) Принцип обоснования – любое решение, которое приводит к возникновению ситуации облучения, должно приносить больше пользы, чем ущерба.

2) Принцип оптимизации – вероятность возникновения облучения, число облученных лиц и величины их индивидуальных доз должны быть настолько низки, насколько это разумно достижимо с учетом экономических и социальных факторов

3) Принцип нормирования – суммарная доза излучения для индивидуума от регулируемых источников в ситуациях планируемого облучения (кроме медицинского облучения пациентов) не должна превышать соответствующих пределов доз.

Лекция 7. Радиационная безопасность. Часть 2. Изотопный обмен***Керма (K) и ее связь с поглощенной дозой***

В качестве количественной меры воздействия косвенно ионизирующего излучения (ИИ) с любым веществом вводится понятие Керма (Kinetic Energy Released per unit MAss). Она равна отношению полной кинетической энергии всех частиц dE , возникающих под действием косвенно ИИ в элементарном объеме к массе этого объема dm . Единица измерения Гр (Дж/кг).

$$K = \frac{dE}{dm} \quad (7.1)$$

Единица измерения совпадает с поглощенной дозой, но между ними существует большая разница, которая заключается в том, что только часть энергии вторичных заряженных частиц идет на ионизацию молекул, то есть учувствует в формировании поглощенной дозы. Некоторая часть энергии преобразуется в тормозное излучение (D_k), которая может покинуть рассматриваемый объем.

$$D_k = K(1 - g) \quad (7.2)$$

где g – доля энергии вторичных заряженных частиц, преобразованной в энергию вторичного излучения. Она может быть вычислена по формуле (7.3).

$$g = EZ/800 \quad (7.3)$$

где E – энергия фотонов, Z – зарядовое число атомного ядра. Примерное равенство Керма и поглощенной дозы справедливо для фотонов с энергией меньше 3 МэВ и для сред, которые состоят из атомов с малым Z (воздух, вода или биологическая ткань).

Мощность дозы от точечного источника γ -излучения

Рассмотрим источник γ -излучения на некотором расстоянии от вещества. Для того, чтобы определить какая доза создается при этом в веществе, вводят понятие мощности дозы P , которая рассчитывается по формуле (7.4).

$$P = \Gamma_v \cdot \frac{A}{r^2} \quad (7.4)$$

где Γ_v – мощность дозы γ -излучения, создаваемая закрытым источником радиоактивностью 1 Бк в среде на расстоянии 1 м, причем γ -излучение распространяется в вакууме, то есть между источником и веществом нет поглощения излучения. Γ_v является характеристикой фотонного излучения каждого нуклида и имеет самостоятельное название полная керма-постоянная. Единица измерения $\text{аГр} \cdot \text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{Бк})$.

Для расчета керма-постоянной в воздухе для фотонов с энергией E_γ (дифференциальная керма-постоянная) используют формулу (7.5).

$$\Gamma_v = 1,6 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{p E_\gamma \mu_{v, \text{возд}}}{4\pi} \quad (7.5)$$

где $1,6 \cdot 10^{-13}$ – коэффициент пересчета МэВ в Дж, E_γ – энергия фотонов в МэВ, p – выход фотонов с энергией E_γ на распад, $\mu_{v, \text{возд}}$ – коэффициент истинного поглощения (м/кг^2). Если при радиоактивном распаде испускаются фотоны с разной энергией, то полная керма-постоянная равна сумме дифференциальных.

$$\Gamma_v = \sum_i \Gamma_{v,i} \quad (7.6)$$

Важно помнить, что если при радиоактивном распаде испускаются позитроны, то при расчете керма-постоянной необходимо учитывать образование аннигиляционных фотонов.

Для перехода от поглощенной дозы в воздухе к поглощенной дозе в ткани необходимо учесть различие в коэффициентах поглощения γ -излучения в этих средах. Это соотношение будет зависеть от энергии фотонов и находится в диапазоне 1,06 - 1,12, если E_γ изменяется от 0,04 – 15 МэВ.

Принципы радиационной безопасности, допустимые пределы доз

Принцип обоснования – любое решение, которое приводит к возникновению ситуации облучения, должно приносить больше пользы, чем ущерба.

Принцип оптимизации – вероятность возникновения облучения, число облученных лиц и величины их индивидуальных доз должны быть настолько низки, насколько это разумно достижимо с учетом экономических и социальных факторов.

Принцип нормирования – суммарная доза излучения для индивидуума от регулируемых источников в ситуациях планируемого облучения (кроме медицинского облучения пациентов) не должна превышать соответствующих пределов доз. Для установки этих пределов все население земли делится на три категории. Персонал группы

А – сотрудники, допущенные к постоянной работе с ИИ, персонал группы Б – вспомогательный персонал, который может находиться в зоне облучения, но непосредственно не связан с работой с источниками ИИ. Для персонала группы Б нормы составляют одну четвертую от приведенных для группы А. Эффективная доза для персонала 20 мЗв/год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 50 мЗв/год. Для населения 1 мЗв/год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 5 мЗв/год. Стоит отметить, что облучение, которое невозможно регулировать (естественное облучение) не входит в эффективную дозу. Кроме этого, помимо

эффективной дозы существует эквивалентная доза для некоторых органов. Например, для хрусталика глаза 150 мЗв/год (персонал) и 15 мЗв/год (население), для кожи и кистей 500 мЗв/год (персонал) и 50 мЗв/год (население).

Понятно, что дозу в 20 мЗв нельзя получить за один день и поэтому при планировании работы необходимо исходить из равномерного распределения по времени облучения персонала. Допускается работать с источниками ИИ не более 6 часов за рабочий день и не более 1700 часов в год. Можно рассчитать, что доза за час составляет 12мкЗв, а доза за рабочий день 72 мкЗв.

Допустимые уровни радиоактивного загрязнения для кожных покровов, спецодежды, спецобуви и других средств индивидуальной защиты нормируется общее (снимаемое и неснимаемое) радиоактивное загрязнение. В остальных случаях нормируется только снимаемое загрязнение.

Для обеспечения радиационной безопасности населения требования распространяются только на регулируемые природные источники излучения, к ним относят: изотопы радона и продукты их радиоактивного распада в воздухе помещений, γ -излучение природных радионуклидов, содержащихся в строительных материалах, природные радионуклиды в питьевой воде, минеральных удобрениях и агрохимикатах, природные радионуклиды в продукции, изготовленной с использованием минерального сырья и материалов, содержащих природные радионуклиды.

Рассмотрим какие нуклиды нормируются на примере строительных материалов. В них присутствуют такие нуклиды как ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K . Причем в величину $A_{\text{эфф}}$ они вносят разный вклад, который связан с радиационной опасностью суммарного излучения от нуклида.

$$A_{\text{эфф}} = A(^{226}\text{Ra}) + 1,3A(^{232}\text{Th}) + 0,09A(^{40}\text{K}) \quad (7.7)$$

Таблица 7.1. Нормы содержания природных радионуклидов в строительных материалах.

Класс материала	Способ использования материалов	$A_{\text{эфф}}$
I	Строительство и реконструкция жилых и общественных зданиях	<370 Бк/кг
II	Дорожное строительство в пределах территории населенных пунктов и зон перспективной застройки, а также при возведении производственных сооружений	<740 Бк/кг
III	Дорожное строительство вне населенных пунктов	<1500 Бк/кг

IV	Вопрос об использовании материалов решается в каждом случае отдельно на основании санитарно-эпидемиологического заключения федерального органа исполнительной власти, уполномоченного осуществлять государственный санитарно-эпидемиологический надзор	1,5 - 4,0 кБк/кг
	Материалы не должны использоваться в строительстве	> 4,0 кБк/кг

На данный момент при проектировании новых зданий жилищного и общественного значения среднегодовая эквивалентная равновесная объемная активность (ЭРОА) не должна превышать 100 Бк/м³, в эксплуатируемых жилых и общественных зданиях менее 200 Бк/м³.

Защита от излучения на рабочем месте

Поглощенная доза на рабочем месте рассчитывается по формуле (7.8).

$$D = K_{\gamma} A t / r^2 \quad (7.8)$$

где D – поглощенная доза, A – радиоактивность, K_{γ} – керма-постоянная, t – время работы с ИИ, r – расстояние.

Для защиты необходимо минимизировать облучение ИИ. Для этого, как видно из формулы (7.8), по мере возможностей сокращают время работы с источником ИИ, минимизируют используемую радиоактивность и увеличивают расстояние до источника. Если этой защиты недостаточно, используют дополнительную защиту, например, для γ -излучения – это материалы с большим Z. Для α -излучения и мягкого β -излучения в отсутствие γ -компоненты применяют особые меры работы, защищающие персонал от попадания радиоактивного вещества внутрь организма, так как внешнее облучение практически невозможно ввиду малого пробега излучения. Для жесткого β -излучения устанавливают экраны (материалы с малым Z, чтобы избежать тормозного излучения).

При проектировании защиты в лаборатории, как правило, решается задача определения толщины экрана, обеспечивающий заданный уровень ослабления γ -излучения. Ослабление излучения без учета рассеивания (узкий пучок), рассчитывается по формуле (7.9).

$$D_{\text{узк}} = D_0 \exp(-\mu d) \quad (7.9)$$

где $D_{\text{узк}}$ – доза, создаваемая узким пучком за защитным экраном толщиной d , D_0 – доза в отсутствии экрана, μ – полный коэффициент ослабления γ -излучения. Необходимо помнить, что такой расчет дает заниженное d , так как не учитывается влияние вторичного γ -излучения, возникающего в материале. Если пучок рассеивается, то доза равна сумме $D_{\text{узк}}$ и $D_{\text{расс}}$ и рассчитывается по формуле (7.10).

$$D_{\text{шир}} = \frac{AK_{\gamma}t}{r^2} e^{-\mu d} B_D \quad (7.10)$$

где A – активность источника, K_{γ} – керма-постоянная, r – расстояние от источника, t – время облучения, B_D – фактор накопления дозы, который зависит от энергии фотонов E_{γ} , материала защиты и толщины экрана. На **Рис 7. 1** представлена схема прохождения пучка γ -излучения через защитный экран.

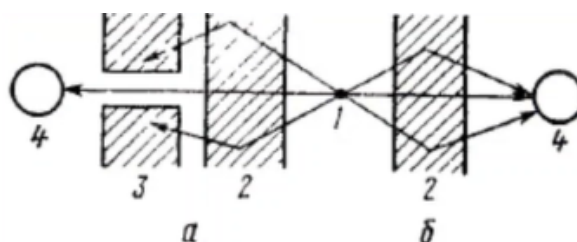


Рис 7. 1 Прохождение через защитный экран узкого (а) и широкого (б) пучка γ -излучения. 1 – источник излучения, 2 – поглощающий экран, 3 – диафрагма, 4 – дозиметр.

Расчет толщины экрана d , обеспечивающего заданную кратность ослабления, проводят методом «последовательных приближений», так как B_D зависит от искомой величины d и не может быть заранее учтено. Но этот метод занимает много времени, поэтому на практике обычно используют таблицы Гусева, составленные компьютерным моделированием для широкого пучка фотонного излучения с учетом дозового фактора накопления. Для того чтобы учесть внутреннее облучение расчет ослабления рассчитывают с двукратным запасом.

Расчет дозы при попадании радионуклида в организм

При разовом поступлении радионуклида в организм создаваемая доза будет зависеть от скорости его радиоактивного распада и скорости его выведения из организма.

$$D = \int_0^t P dt \quad (7.11)$$

где D – поглощенная доза, P – мощность дозы. Так как скорость выведения радионуклида пропорциональна его содержанию в организме и можно принять экспоненциальную модель, аналогичную радиоактивному распаду. Тогда мощность дозы меняется по закону (7.12).

$$P = P_0 \exp(-(\lambda_r + \lambda_b)t) \quad (7.12)$$

где λ_r и λ_b – константы, характеризующие скорость радиоактивного распада (постоянная распада) и биологического выведения радионуклида. С учетом (7.12) доза равняется:

$$D = \int_0^t P_0 e^{-(\lambda_r + \lambda_b)t} dt \quad (7.13)$$

Интегрируя выражение (7.13), получим:

$$D = \frac{P_0}{\lambda_r + \lambda_b} (1 - e^{-(\lambda_r + \lambda_b)t}) \quad (7.14)$$

При этом если t стремится к бесконечности, то экспонента стремится к нулю и выражение (7.14) преобразуется к виду:

$$D = \frac{P_0}{\lambda_r + \lambda_b} \quad (7.15)$$

Аналогично периоду полураспада вводится понятие периода полувыведения ($T_{1/2b}$) – время, в течение которого концентрация препарата в организме снижается на 50% за счет его биологического выведения и эффективный период полувыведения ($T_{1/2}^{\text{eff}}$) – время, в течение которого радиоактивность препарата в организме снижается на 50% за счет биологического выведения и распада радионуклида. Вычисляется эффективный период полувыведения по формуле (7.16).

$$(T_{1/2}^{\text{eff}}) = \frac{T_{1/2b} \cdot T_{1/2r}}{T_{1/2b} + T_{1/2r}} \quad (7.16)$$

Получаемая доза в жизни и ее влияние на организм

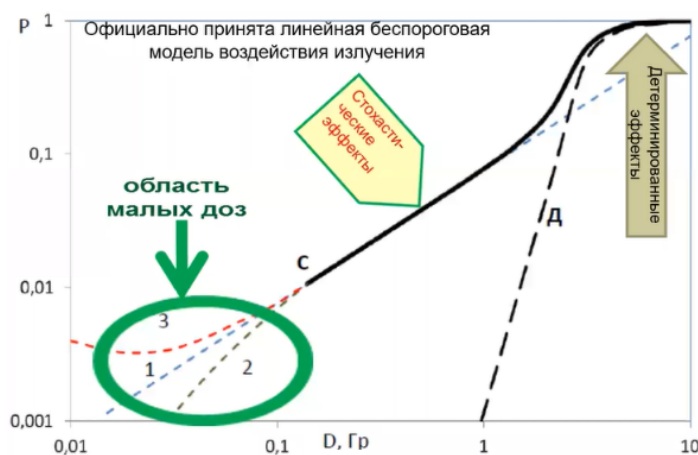


Рис 7. 2 Зависимость вероятности возникновения смертельных радиогенных эффектов от поглощенной дозы.

На **Рис 7.2** видно, что с дозы меньше 0,1 Гр нет официального подтверждения как проходит вероятность возникновения болезни от полученной дозы. В настоящее время принята линейная беспороговая модель (кривая 1).

Была предложена теория защитного действия малых доз, основанная на том, что существует стимулирующее действие умеренных доз стрессоров. Это явление было объективно получено при изучении жертв, переживших атомную бомбардировку Хиросимы и Нагасаки, и названо Гормезис.

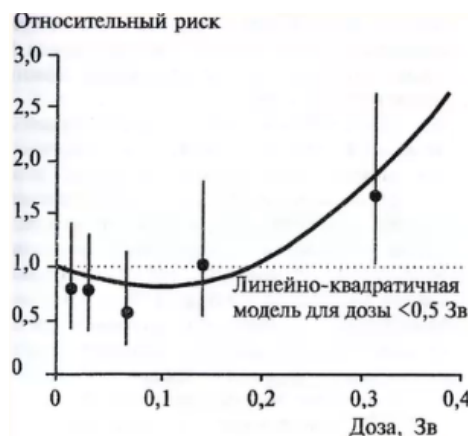


Рис 7.3 Смертность от лейкемии у лиц, переживших атомную бомбардировку Хиросимы и Нагасаки.

Но на данный момент эта теория не принята и весь мир использует беспороговую линейную модель.

Таблица 7.1. Оценка эквивалентной дозы, получаемой человеком в мЗв.

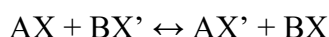
Источник	Среднемировая доза	Типичный диапазон
Космическое излучение	0,4	0,3-1
γ -излучение Земли	0,5	0,3-0,6
Внутреннее облучение	0,2	0,2-0,4
Ингаляции ^{222}Rn , ^{220}Rn и продуктов их распада	1,3	0,2-10
Итого природные источники	2,4	1-12
Медицинское облучение	0,4	0-1
Глобальные выпадения	0,005	
Профессиональное облучение	0,0005	
Загрязнение территорий	0,002	

Итого искусственные источники	0,4	0-1
Всего	2,8	1-13

Изотопные эффекты. Изотопный обмен

Все изотопные эффекты основаны на реакциях изотопного обмена. Изотопный обмен – это самопроизвольный процесс перераспределения изотопов между молекулами, находящимися в одной фазе или в разных фазах, а также внутри молекул, не сопровождающийся химическими изменениями самих молекул.

Рассмотрим реакцию изотопного обмена:



где X и X' – разные изотопы одного элемента. При этом изменение энергии Гиббса

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Если пренебречь термодинамическими изотопными эффектами, то $\Delta H = 0$ и $\Delta G = -T\Delta S$. Так как стоит знак «минус», то процесс будет идти самопроизвольно при $\Delta S > 0$. Запишем константу равновесия:

$$K = \frac{a_{BX}a_{AX'}}{a_{AX}a_{BX'}} \quad (7.17)$$

Если считать, что термодинамический изотопный эффект (ТИЭ) стремится к 1, то можно считать, что константа также стремится к 1. Таким образом, в результате реакций изотопного обмена система стремится к равновесному состоянию, когда достигается равномерное распределение изотопов по всем возможным химическим формам. В равновесии химические потенциалы выравниваются, то есть молярные доли изотопных форм становятся одинаковыми. Это справедливо для всех изотопов.

Рассмотрим случай, когда один из изотопов радиоактивен ($A = \gamma N$), тогда

$$K = \frac{a_{BX}a_{AX'}}{a_{AX}a_{BX'}} = \frac{a_{AX'}/a_{AX}}{a_{BX'}/a_{BX}} = \frac{N_{AX'}/N_{AX}}{N_{BX'}/N_{BX}} = \frac{A_{AX}/N_{AX}}{A_{BX}/N_{BX}} = \frac{A_{уд}(AX)}{A_{уд}(BX)} \quad (7.18)$$

При ТИЭ $\rightarrow 1$ выполняется равенство $A_{уд}(AX) = A_{уд}(BX)$, из этого следует, что:

$$A_{уд}(AX) = A_{уд}(BX) = \frac{A_{AX} + A_{BX}}{N_{AX} + N_{BX}} \quad (7.19)$$

Из всего этого можно сделать важный вывод, что если количество вещества $BX' \ll AX$, то при достижении равновесия можно считать, что вся радиоактивность окажется в форме AX .

Для характеристики близости системы к равновесию вводят понятие степени изотопного обмена F. Если в начальный момент времени $x = x_0$, $y = y_0$, а при достижении

равновесия $x = x_\infty$, $y = y_\infty$, то степень изотопного обмена в любой момент времени будет определяться соотношением (7.20). Из равенства (7.20) понятно, что F лежит в диапазоне от 0 до 1.

$$F = \frac{x - x_0}{x_\infty - x_0} = \frac{y - y_0}{y_\infty - y_0} \quad (7.20)$$

Рассмотрим теперь реакцию изотопного обмена с произвольным порядком. Тогда скорость реакции определяется выражением (7.21).

$$\omega = kA^\alpha B^\beta \quad (7.21)$$

где α и β – порядок реакции по каждому компоненту (от 0 до 1), а A и B концентрации. Если $A \ll B$, то $\alpha = 1$, $\beta = 0$, то есть скорость реакции определяется концентрацией A и наоборот при $A \gg B$ $\alpha = 0$, $\beta = 1$.

Рассмотрим случай реакции 1-го порядка по компоненту AX' , тогда скорость реакции

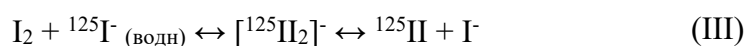
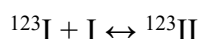
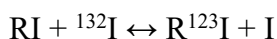
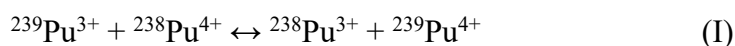
$\omega = k[AX']$. Пусть в начальный момент времени $[AX'] = x_0 = 0$, а при $t \rightarrow \infty$ $[AX'] = x_\infty$. Тогда изменение концентрации во времени определяется по формуле (7.22).

$$x = x_\infty(1 - e^{-kt}) \quad (7.22)$$

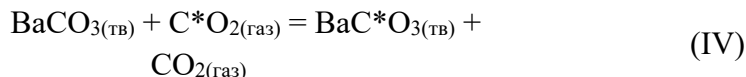
Видно, что равенство (7.22) является полной аналогией уравнения, описывающего распад материнского и накопления дочернего радионуклидов, причем $F = (1 - e^{-kt})$. По аналогии с периодом полураспада вводится понятие периода полубомена $\tau_{1/2}$ – время, за которое прошел обмен на половину, то есть $F = 0,5$.

Механизм реакции изотопного обмена

Все многообразие механизмов реакции изотопного обмена можно разделить на две группы: только электронные переходы (окислительно-восстановительные реакции (I)), которые протекают быстро (низкая энергия активации) и с переносом ионов, атомов или групп атомов. Обмен изотопами в последнем случае может протекать по диссоциативному механизму (II) и ассоциативному (III).



Реакция изотопного обмена может происходить между веществами, которые находятся в разных фазах – гетерогенный изотопный обмен. Например, он может протекать между твердым веществом и газом (IV).



При этом лимитирующей стадией может быть диффузия меченых молекул из объема к границе раздела, перенос молекул через границу раздела и изотопный обмен на границе раздела или в одной из фаз. Если обеспечить хороший массоперенос в двух фазах за счет перемешивания, то скорость процесса будет определяться скоростью перемещения изотопов через границу раздела и диффузией в твердой фазе. Поэтому изотопный обмен является хорошим инструментом изучения структуры поверхности твердых тел.

Изотопные эффекты и их применение

Молекулы, имеющие разный изотопный состав, отличаются массой, что приводит к отличию физических и химических свойств этих веществ. Этот эффект получил название изотопного эффекта (ИЭ). Так как отношение масс изотопов уменьшается с ростом атомной массы элементов, то ИЭ наиболее велик для изотопов легких элементов. ИЭ разделяют на два типа: термодинамический (ТИЭ) и кинетический (КИЭ).

Рассмотрим изотопный эффект на примере реакции водорода. Отношение констант определяется следующим выражением (7.23)

$$\frac{K_H}{K_D} = (MMI)(ZPE)(EXC) \quad (7.23)$$

ММИ – отражает вклад в изотопный эффект энергии поступательного движения и вращения. ZPE – отражает вклад энергии нулевых колебаний. EXC – вклад энергии возбужденных колебательных состояний.

Для расчета ТИЭ используем формулу Бигелсейна-Майер (7.24).

$$\text{ТИЭ} = \prod_i \frac{u_{2i}}{u_{1i}} \frac{1 - \exp(-u_{2i})}{1 - \exp(-u_{1i})} e^{(u_{1i} - u_{2i})/2} \quad (7.24)$$

где $u_i = h\nu_i/kT$ – нормальные моды частот гармонического осциллятора. ТИЭ определяется прежде всего разностью энергий нулевых колебаний конечных и начальных продуктов реакции.

КИЭ определяется отношением скоростей реакций молекул с разным изотопным составом. Для расчета КИЭ применяется теория активированного комплекса, которая позволяет в хорошем приближении рассчитать эффекты для реакций в газовой фазе.

$$\text{КИЭ} = \frac{K_1}{K_2} = \exp\left(\frac{h}{2kT}(v_1 - v_2)\right) \quad (7.25)$$

где v_i – частота колебаний разрываемых связей. Так как частота в приближении гармонического осциллятора пропорциональна корню из массы, то КИЭ могут достигать больших значений для реакций, в которых учувствуют изотопы водорода.

Туннелирование также может влиять на изотопный эффект. Для легких атомов при низкой температуре характерен туннельный путь реакции, когда реагент может преодолеть барьер даже при недостатке энергии. Вероятность прохождения барьера частицы с массой m и энергией W определяется уравнением (7.26).

$$G(W) = \frac{1}{1 + e^{2\pi(E-W)/h\nu_i}} \quad (7.26)$$

Так как туннельный эффект зависит от массы, то он также может давать существенный ИЭ особенно при низкой температуре.

Основными направлениями применения ИЭ являются:

- 1) Изучение механизма химической реакции (влияние растворителя, пути реакции и структура переходного состояния)
- 2) Применение в геохимии и исследовании окружающей среды (геохимические изотопные шкалы изучение изотопного состава льда)
- 3) Обогащение и разделение изотопов (обогащение урана, получение D_2O).

Лекция 8. Метод радиоактивных индикаторов

Применение изотопов как меток

Изменение изотопного состава веществ (получение меченых соединений) позволяет их использовать как изотопные метки. Причем различие в изотопном составе может быть создано как стабильным изотопом, так и радиоактивным.

Каждый из этих методов обладает своими достоинствами и недостатками. Так достоинствами стабильного индикатора являются устойчивость соединений, отсутствие ИИ, недостатки – высокая стоимость обогащения, сложность в определении изотопного состава, высокие пределы обнаружения, низкая точность методов количественного определения. Для радиоактивных меток главными достоинствами являются простые методы регистрации, низкие пределы обнаружения, высокая специфичность и точность определения, недостатками – особые правила работы, необходимость соблюдения мер радиационной безопасности, в некоторых случаях учет действия ИИ.

Рассмотрим применение радиоактивных индикаторов. Метод основан на трех основных постулатах: радионуклиды не оказывают существенного влияния на химические и физические свойства веществ (продукты распада не влияют на систему, радиолиз несущественен), радиоактивные соединения обладают такими же свойствами, что немеченые соединения (пренебрегаем ИЭ) и для радиоактивных цепочек важно понимать, выполняются ли условия термодинамического и радиоактивного равновесия.

При применении метода радиоактивных индикаторов чаще всего используют низкие концентрации радионуклида (радионуклид «без носителя»), что отражается на свойствах раствора. Из-за этого условия проведения химических реакций, экстракций или осаждения могут отличаться от обычных.

Для того чтобы показать, насколько низкими могут быть концентрации радионуклидов в растворе рассмотрим задачу: необходимо приготовить раствор радиоактивного индикатора MnCl_2 с удельной радиоактивностью 1 МБк/л без добавки носителя. Какая будет получена концентрация Mn^{2+} в растворе, если использовать изотопы ^{54}Mn ($T_{1/2} = 312$ сут) и ^{56}Mn ($T_{1/2} = 2,6$ ч)? Ответ – $^{54}\text{Mn}^{2+}$ 64,6 пмоль/л, $^{56}\text{Mn}^{2+}$ 0,02 пмоль/л.

Как уже отмечалось, поведение веществ в таких ультраразбавленных растворах может отличаться от поведения макроколичеств этого вещества в этом же растворе, а именно:

1. Сильно уменьшается возможность образования многоядерных гидроксокомплексов, протекания бимолекулярных реакций (вероятность столкновения частиц мала).
2. Наблюдается повышенная склонность к адсорбции и коллоидообразованию.

3. Высокая удельная активность приводит к повышенным радиационным эффектам.
4. Возникающие в результате радиационного распада атомы обладают избыточной энергией («горячие атомы»). Они способны вступать в химические реакции, невозможные в обычных условиях, так как изначально не находятся в тепловом равновесии с окружающей средой.
5. Наблюдается зависимость свойств от присутствия в растворе макрокомпонентов, от состава и свойств материалов используемой посуды и пробирок, от качества используемых реактивов.
6. Для радионуклидов легких элементов возможны различия свойств из-за термодинамических и кинетических изотопных эффектов.

Образование радиоколлоидов. Осаждение и соосаждение

Радионуклиды могут образовывать как истинные коллоиды, так и адсорбироваться на примесных коллоидных частицах (пыль, частицы кремниевой кислоты). Склонность к адсорбции на стекле имеют положительно заряженные радионуклиды, причем способность адсорбироваться растет с увеличением заряда иона. Также увеличению адсорбции способствует увеличение pH раствора. Легче всего адсорбируются элементы 4-7 групп, цирконий, например, способен в макроконцентрированных и в умеренно кислых растворах образовывать коллоидные частицы различных полимерных гидроксокомплексов.

Для определения в какой форме находится радионуклид в растворе (истинный раствор, коллоид или псевдоколлоид) существует несколько методов: диализ, ультрафильтрация, ультрацентрифугирование, определение коэффициентов диффузии, определение электрофоретической подвижности и авторадиграфия. Можно также исследовать зависимость способности к коллоидообразованию от концентрации раствора и от чистоты растворителя: способность к образованию псевдоколлоидов мало зависит от концентрации раствора, но сильно связана с количеством примесных частиц.

Чтобы избежать образование радиоколлоидов и адсорбции на стенках посуды работу лучше проводить в пластиковой одноразовой посуде. Воду и другие растворители необходимо перед использованием фильтровать, а готовые растворы хранить в закрытых емкостях.

Осаждение радионуклидов за счет образования собственной фазы невозможно, из-за низкой концентрации, однако они могут легко соосаждаться с другими макрокомпонентами. Однако при образовании осадков, которые обладают большой удельной поверхностью, способность соосаждаться или адсорбироваться на поверхности этих осадков может быть использована для извлечения радионуклидов из раствора.

Энергия отдачи и связанные с ней эффекты. «Горячие атомы»

При радиоактивном распаде и ядерных реакциях ядро приобретает импульс, равный импульсу вылетевшей частицы или γ -кванта. Если рассматривать α -распад, то в этом случае энергия отдачи определяется соотношением (8.1)

$$E_{Z-2} = E_{\alpha} \frac{m_{\alpha}}{m_{Z-2}} \quad (8.1)$$

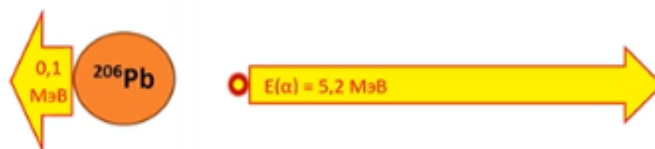


Рис. 8. 1 Приобретение энергии отдачи атомом ^{206}Pb за счет α -распада.

Энергию отдачи при испускании γ -кванта можно рассчитать по формуле (8.2).

$$E_{\text{отд}} = E_{\gamma}^2 / (1862M) \quad (8.2)$$

где E_{γ} – энергия γ -кванта (МэВ), M – масса атома (а.е.м.). Выражение (8.2) легко вывести из того, что импульс фотона $p_{\gamma} = E_{\gamma}/c$ и 1 а.е.м. = 931 МэВ.

Часть энергии отдачи расходуется на придание молекуле кинетической энергии поступательного движения, а часть трансформируется в энергию возбуждения. Если энергия возбуждения окажется выше энергии связи атома отдачи в молекуле, то произойдет диссоциация молекулы. Доля энергии, идущая на возбуждение молекулы, рассчитывается по формуле (8.3).

$$E_B = E_{\text{отд}} \left(1 - \frac{M_{\text{отд}}}{M}\right) \quad (8.3)$$

Из формулы (8.3) видно, что если масса ядра отдачи составляет малую часть от массы молекулы, то большая часть энергии преобразуется в энергию возбуждения.

Атомы с энергией сильно превышающей энергию молекул окружающей среды, называют «горячими атомами». Такие атомы могут образовываться при ядерных реакциях и при радиоактивном распаде. Избыточная энергия «горячих атомов» выше потенциального барьера большинства химических реакций, кроме того, в момент образования они могут быть сильно ионизированы (разрыв связи и сам радиоактивный распад ионизирует молекулу). Все это приводит к тому, что «горячие атомы» обладают повышенной реакционной способностью и вступают во взаимодействие с окружающими молекулами, давая различные продукты, причем многие из этих реакций невозможны в обычных условиях.

Энергия «горячих атомов» намного превышает энергию многих химических связей, а в область стабильных соединений они спускаются «сверху». Постепенно при

столкновении они теряют свою энергию (термализуются), и в процессе таких столкновений образуются новые химические соединения.

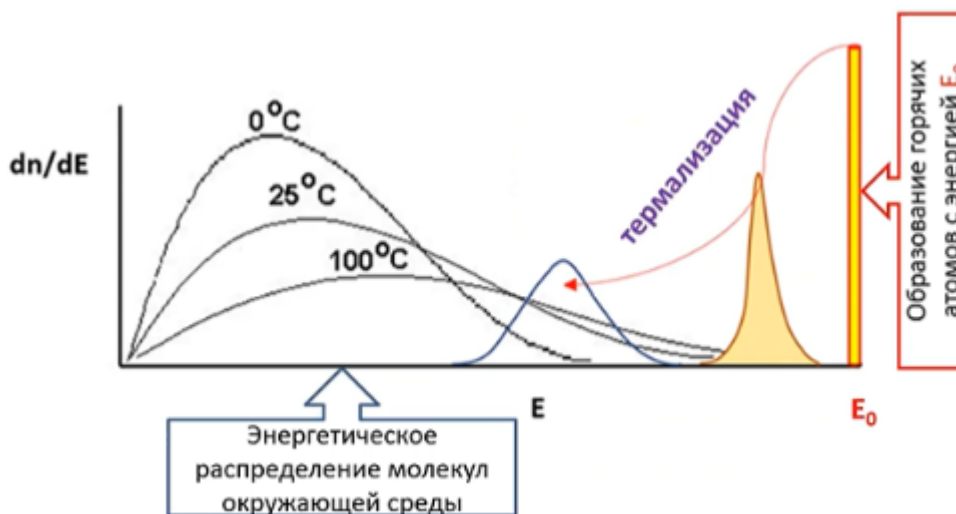


Рис. 8. 2 Потеря энергии «горячими атомами» сверху в результате термализации.

Понятно, что чаще всего «горячие атомы» стабилизируются в иной форме, но некоторая их доля способна оказаться в составе молекул исходного соединения. Для характеристики способности такого атома сохранять свою исходную химическую форму вводят понятие фактора удержания – отношение числа атомов отдачи, находящихся в виде исходного соединения, к общему числу образовавшихся атомов

Эффекты, связанные с отдачей, можно использовать для концентрирования и разделения радионуклидов, полученных по ядерным реакциям. Л. Сциллард и Т. Чалмерс в 1934 году обнаружили, что при облучении этилиодида нейтронами значительная часть образующихся атомов ^{128}I стабилизируется в других химических формах. Обработывая облученный этилиодид раствором сульфита натрия, им удалось перевести все эти атомы в иодид-ионы, которые отделили экстракцией водой. В результате удельная радиоактивность $^{128}\text{I}^-$ оказалась существенно выше.

В основном, реакции «горячих атомов» используют при выделении радионуклидов и в синтезе меченых органических соединений. Так, при получении короткоживущих радионуклидов (^{13}N , ^{15}O , ^{11}C) необходимо сразу стабилизировать их в нужной химической форме, из которой в последствии будет удобно произвести синтез радиофармпрепаратов.

Метод изотопного разбавления и применение радиоактивных индикаторов

Суть метода изотопного разбавления заключается в следующем: к неизвестному количеству вещества массой m_x , добавляют меченое вещество массой m_0 и удельной радиоактивностью A_0 . После этого выделяют некоторое произвольное количество

вещества и определяют его удельную радиоактивность A_x . Из равенства (8.4) легко получить неизвестную массу вещества m_x .

$$m_0 A_0 = A_x (m_0 + m_x) \quad (8.4)$$

$$m_x = \left(\frac{A_0}{A_x} - 1 \right) m_0 \quad (8.5)$$

С помощью метода радиоактивных индикаторов можно определять: растворимость малорастворимых соединений, давление паров нелетучих соединений, коэффициент диффузии (самодиффузии), поверхность (удельная поверхность), состав и константы образования комплексов, константы скоростей химических реакций, механизмы органических реакций, числа переноса в электрохимии, пути метаболизма и количественные характеристики биотрансформации веществ, фармакокинетические параметры лекарственных средств.

Активационный анализ

Активационный анализ — метод определения концентрации элементов в различных объектах с использованием ядерных реакций. Для образования радионуклидов в веществе используют ядерные реакции с нейтронами, γ -квантами, протонами или другими ускоренными заряженными частицами.

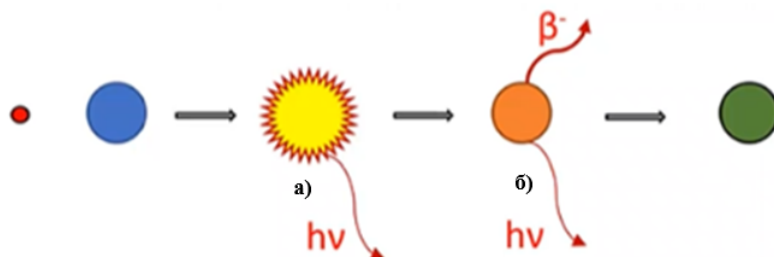


Рис. 8. 3 Схема образования возбужденной (а) или радиоактивной частицы (б) в ходе ядерной реакции.

На **Рис. 8. 3** видно, что в ходе ядерной реакции образуется возбужденная частица, которая может излучать энергию в виде фотона, что уже может являться характеристикой для вещества или образуется радионуклид, который распадается и тоже может испускать фотоны или другие частицы. По регистрации этих излучений определяют элементы, которые содержатся в веществе, и их количество.

В основном в активационном анализе используют ядерные реакции с нейтронами (нейтронный активационный анализ (НАА)), поскольку сечение реакции тепловых нейтронов с большинством ядер превышает сечение других ядерных реакций. С помощью НАА проводят неразрушающий анализ твердых веществ, жидкостей или газов с минимальной пробоподготовкой.

НАА бывает двух типов:

- 1) Инструментальный, когда после облучения нейтронами регистрируют радиоактивное излучение. Обычно это проводят с помощью γ -спектроскопии.
- 2) Радиохимический, с использованием последующего разделения радионуклидов химическими методами.

Благодаря высокой проникающей способности нейтронов и испускаемого γ -излучения методика обеспечивает объемный анализ материалов. Как уже отмечалось, при реализации инструментального НАА образец сохраняется, что важно при анализе произведений искусства и различных артефактов. Вместе с тем, необходимо учитывать, что в облученном образце могут образоваться долгоживущие радионуклиды.

Для определения содержания элементов используют связь между числом ядер исходного радионуклида N , эффективным сечением ядерной реакции σ , временем облучения t_1 , временем выдержки после облучения t_2 , с радиоактивностью образца A , который подвергли облучению, по формуле (8.6).

$$A = \Phi \sigma N (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} \quad (8.6)$$

где Φ – поток нейтронов, λ – постоянная распада.

Изменяя время выдержки облученного материала, можно провести анализ большого числа радионуклидов с разными периодами полураспада. Проблема такого метода заключается в том, что некоторые параметры в формуле (8.6) могут быть нам неизвестны, поэтому количественный НАА часто выполняют относительным способом. При этом вместе с анализируемым образцом в строго одинаковых условиях облучают еще один или несколько образцов, с известным содержанием определяемых элементов. Количество определяемого элемента m_x , можно найти из активности стандарта по формуле (8.7).

$$m_x = \left(\frac{A_x}{A_{\text{ст}}} \right) m_{\text{ст}} \quad (8.7)$$

где A_x и $A_{\text{ст}}$ – активности анализируемого и стандартного образца, $m_{\text{ст}}$ – масса элемента в стандартном образце.

НАА является аналитическим методом для проведения многоэлементного анализа с точностью определения элементов от 1 до 10%, в случае использования стандартов точность можно повысить до 0,1%. Всего с помощью НАА можно обнаружить 74 элемента.

Меченые соединения. Номенклатура

Меченые соединения – химические соединения, в которых атомы одного или нескольких элементов имеют изотопный состав, отличающийся от природного. Причем

метка может быть и не радиоактивной, например, тяжелая вода – вода, в которой атомы протия замещены на атомы дейтерия.

Изотопно-модифицированные соединения условно разделяют на два типа: изотопно-замещенные и изотопно-меченые. Изотопно-замещенные соединения – это соединения, в которых все молекулы в указанных положениях содержат определенный нуклид, во всех остальных положениях изотопный состав не отличается от природного. Изотопно-меченое соединение – это смесь изотопно-немодифицированного соединения с один или более его изотопно-замещенным аналогом.

При написании формулы изотопно-замещенных соединений указывается масса элемента, по которому была внесена метка, например, $\text{CH}_3\text{-}^{14}\text{COOH}$ ($1\text{-}^{14}\text{C}$)уксусная кислота или $^{14}\text{CH}_3\text{-COOH}$ ($2\text{-}^{14}\text{C}$)уксусная кислота. Причем в начале записываются немеченые атомы, например, $\text{CH}_2^3\text{H-COOH}$ ($2\text{-}^3\text{H}_1$)уксусная кислота. В ТАБЛИЦЕ приведены типы меченых соединений, написание их формул и названий.

Таблица 8.1. Тип меченого соединения и правильное написание формулы и названия этого соединения.

Тип	Написание формулы и названия
Специфично-меченые	$\text{CH}_3\text{-C}[^2\text{H}_3] - [1\text{-}^2\text{H}_3]\text{этан}$
Селективно-меченые	$[1\text{-}^2\text{H}]\text{CH}_3\text{-CH}_3 - [1\text{-}^2\text{H}]\text{этан}$
Неселективно-меченые	$[^2\text{H}]\text{CH}_3\text{-CH}_3 - [^2\text{H}]\text{этан}$
Равномерно-меченые	$[\text{U-}^2\text{H}]\text{CH}_3\text{-CH}_3 - [\text{U-}^2\text{H}]\text{этан}$
Обще-меченые	$[\text{G-}^2\text{H}]\text{CH}_3\text{-CH}_3 - [\text{G-}^2\text{H}]\text{этан}$
Изотопно-дефицитные	$[\text{def } ^2\text{H}]\text{CH}_3\text{-CH}_3 - [\text{def } ^2\text{H}]\text{этан}$

Специфично-меченые соединения – смесь определенного изотопно-замещенного соединения с изотопно-немодифицированным.

Селективно-меченые соединения – смесь изотопно-замещенных соединений, формально добавленных к изотопно-немодифицированному соединению таким образом, что в определенных позициях молекулы находится определенное число меток. Селективно-меченые соединения можно представить, как смесь специфически-меченых соединений. Так как селективно-меченые соединения нельзя описать единственной структурной формулой, то символ нуклида помещают в квадратные скобки с указанием положения в молекуле. Различные нуклиды записываются в алфавитном порядке, для одинаковых атомных символов – запись в порядке увеличения массовых чисел.

Неселективно-меченые соединения – меченые соединения, в которых количество атомов изотопной метки и их положения не определены.

Равномерно-меченые соединения – можно рассматривать как тип селективно-меченных соединений, в которых к изотопно-немодифицированному соединению добавлена смесь изотопно-замещенных соединений в эквимольных количествах. Например, запись $[U-^{14}\text{C}]$ пропионовая кислота означает, что в смеси присутствуют в эквимольном количестве: $(1-^{14}\text{C})$ пропионовая кислота, $(2-^{14}\text{C})$ пропионовая кислота, $(3-^{14}\text{C})$ пропионовая кислота и немеченая пропионовая кислота.

Обще-меченые соединения – меченые соединения, в которых имеется случайное (неоднородное и неопределенное) распределение изотопных меток в различных положениях. Отличие от неселективно-меченых соединений заключается в том, что в таких соединениях многие потенциальные положения молекулы не содержат изотопных меток.

Изотопно-дефицитные соединения – химические соединения, в которых один или несколько нуклидов присутствуют в количестве меньшем, чем следует из природного соотношения.

Лекция 9. Синтез меченых соединений

Способы получения радионуклидов:

1. Выделение из природных объектов (полезных ископаемых и т.п.) – уран, торий и продукты их распада;
2. Выделение из отработанного ядерного топлива – трудная задача из-за многообразия радионуклидов и большой активности;
3. Облучение материалов в ядерном реакторе, реакция (n , γ);
4. Облучение мишеней на циклотронах потоками заряженных частиц (протоны, дейтроны, более тяжелые ядра), реакции (p , n), (d , n) и др.
5. Изотопные генераторы (из долгоживущего материнского нуклида – генератора извлекают дочерний продукт).

Во всех этих способах получается радионуклид в простой химической форме, поскольку ядерные реакции протекают при больших энергиях и температурах. Задача радиохимии разработать простой и эффективный способ перевода радионуклида в нужную химическую форму. Мы будем рассматривать в основном органические вещества, так как выделение ионов и других простых форм рассматривалось ранее. Рассмотрим, как ввести в органическую молекулу с помощью химического синтеза различные радионуклиды. Стоит помнить, что любой синтез проходит ни в одну стадию, если метку будете вводить на первой стадии синтеза, то у вас получится два негативных фактора: во-первых, большая активность, придется заботиться о том, чтобы были соответствующие условия безопасной работы, во-вторых, на каждой стадии выход не стопроцентный и на каждой стадии будет уход нужного нуклида в побочные продукты. Помимо этого, если нуклид короткоживущий, то нужно соблюдать временные рамки.

В случае синтеза радионуклида с большой активностью, например, для радионуклидной диагностики нужно учитывать то, что количество вступивших в реакцию реагентов должно быть маленьким (микросинтез), а качество реактива должно быть очень высокое. Несомненно, при синтезе соблюдаются меры безопасности. И также нужно помнить о действии радиации на реагенты и продукты, образующиеся в ходе ядерной реакции радикалы, возбужденные молекулы могут менять ход реакции и поэтому отработанный синтез на немеченых продуктах может идти не так как предполагалось.

Методы получения меченных соединений

1. Химический синтез (основной для введения метки);
2. Изотопный обмен (простой и удобный способ ввести метку в нужную молекулу в одну стадию);
3. Биосинтез (специфичное выделение необходимой химической формы соединения);

4. Ядерно-химический методы:
 - а. «Горячий» синтез (метод атомов отдачи);
 - б. β -распад меченных соединений;
5. Физико-химические методы:
 - а. Фотолиз;
 - б. Химические ускорители и разряд;
 - с. Радиационно-химический синтез.

Чистота меченых соединений

Химическая чистота – доля вещества в указанной химической форме. Выражается обычно в процентах.

Радиохимическая чистота – доля указанного нуклида в указанной химической форме.

Ядерно-физическая (радионуклидная) чистота – доля радиоактивности препарата, относящейся к указанному нуклиду, включая дочерние продукты. Химическая форма существования радионуклида не принимается во внимание.

Меченые соединения биогенных элементов

Биогенные элементы – это химические элементы, из которых в основном состоят молекулы живых организмов. Обычно рассматривают С, Н, О, N, Р, S. Содержание этих элементов в живых организмах составляет 97%. Для исследования свойств соединений этих элементов с помощью метода радиоактивных индикаторов (МРИ) необходимо получить радионуклиды этих элементов и синтезировать меченные соединения. На Рис. 9. 1 представлены изотопы, которые есть у этих элементов. В таблице слева представлены нейтроноизбыточные ядра, испытывающие бета-распад.

Нуклид	$T_{1/2}$	Тип расп.	$E_{\max}$, МэВ	Получение	Р/акт. на 1 моль	Нуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	$E_{\max}$, МэВ	Получение	Р/акт. на 1 моль
^3H	12,4 лет	β^-	0,018	$^6\text{Li}(n,\alpha)$	1,07 ПБк	^{11}C	20,4 мин	β^+	0,96 (γ)	$^{14}\text{N}(p,\alpha)$	340 ЭБк
^{14}C	5730 лет	β^-	0,16	$^{14}\text{N}(n,d)$	2,3 ТБк					$^{10}\text{B}(d,n)$	
^{32}P	14,3 сут	β^-	1,71	$^{31}\text{P}(n,\gamma)$ $^{32}\text{S}(n,p)$	340 ПБк					$^{11}\text{B}(p,n)$	
^{33}P	25,4 сут	β^-	0,25	$^{33}\text{S}(n,p)$	140 ПБк	^{13}N	10 мин	β^+	1,19 (γ)	$^{16}\text{O}(p,\alpha)$	700 ЭБк
^{35}S	87 сут	β^-	0,16	$^{35}\text{Cl}(n,p)$	56 ПБк					$^{12}\text{C}(d,n)$	
^{82}Br	35,3 ч	$\beta^- (\gamma)$	0,44	$^{81}\text{Br}(n,\gamma)$	3,3 ЭБк	^{15}O	122 с	β^+	1,74 (γ)	$^{14}\text{N}(d,n)$	3500 ЭБк
^{36}Cl	$3 \cdot 10^5$ лет	β^-	0,71	$^{35}\text{Cl}(n,\gamma)$	44 ГБк					$^{15}\text{N}(p,n)$	
^{131}I	8 сут	$\beta^- (\gamma)$	0,61	$^{131}\text{Te}(n,\beta^-)$ U(дел.)	0,6 ЭБк	^{18}F	109 мин	β^+ ЭЗ (3%)	0,64 (γ)	$^{18}\text{O}(p,n)$ $^{20}\text{Ne}(d,\alpha)$	64 ЭБк

Рис. 9. 1. Радионуклиды, используемые для получения меченых соединений.

Тритий является самым востребованным радионуклидом биогенных элементов по причине:

1. Может быть введен практически в любую органическую молекулу;
2. Существует большой набор методов синтеза меченных тритием соединений;

3. Для введения трития в органические молекулы самого сложного строения можно использовать реакции изотопного обмена;
4. Газообразный тритий стоит дешевле остальных биогенных радионуклидов;
5. Работа с меченными тритием соединениями наименее опасна из-за низкой энергии излучения (мягкое бета-излучение и нет гамма-).

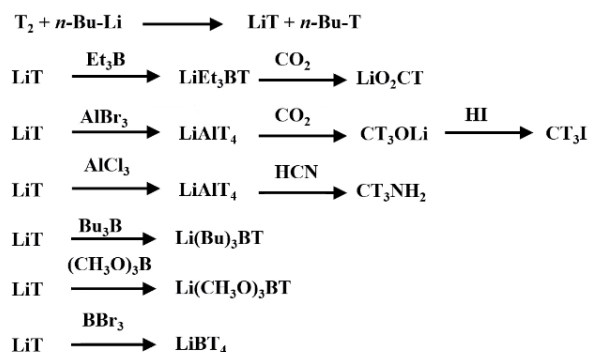


Рис. 9. 2. Реагенты для введения трития в органические молекулы.

В продажных меченных соединениях вещества, меченные тритием занимают больше половины. Меченные тритием компоненты нуклеиновых кислот и аминокислоты много лет являются основным инструментом применения радиохимических методов в биохимии. Современные методы синтеза позволяют ввести тритий в самые сложные органические соединения, биополимеры, природные молекулярные комплексы.

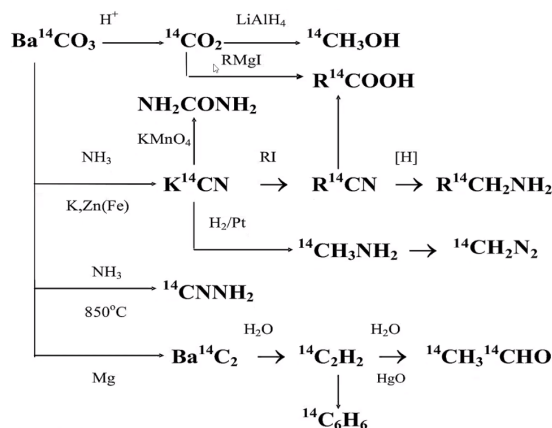


Рис. 9. 3. Химический синтез соединений, меченных углеродом-14.

У углерода есть два изотопа углерод-14 и углерод-11. Первый нейтрон избыточный. Углерод-14 получают в виде карбидов облучением в ядерных реакторах нитридов, реакция (n, p). Выделяют его в виде ${}^{14}\text{CO}_2$, который обычно переводят в карбонат с поглощением Ba(OH)_2 . Для синтеза меченых соединений используют химический синтез и биосинтез. Из-за большого периода полураспада (один из самых долгоживущих нуклидов) химические методы синтеза имеют широкое использование. Удельная радиоактивность соединений углерода-14 самая низкая, что накладывает

ограничения в применении. Для реализации биосинтеза в питательную среду добавляют $^{14}\text{CO}_2$ в качестве единственного источника углерода, и после выращивания из биомассы выделяют меченные соединения (аминокислоты, нуклеозиды, сахара, липиды, др. природные соединения) с неопределенным положением метки. Главное использование ^{14}C – это изучение метаболизма новых лекарственных препаратов, что позволяет определить не только накопление в органах, скорости и пути выведения, но и обнаружить продукты деградации и прочие аспекты метаболизма с помощью равномерно меченных ^{14}C -соединений.

Изотопы фосфора ^{32}P и ^{33}P широко используются в биохимических исследованиях ДНК и РНК, например, при секвенировании ДНК методом Сэнгера. Хотя меченные ^{32}P соединения дешевле, работа с этим радионуклидом требует больших защитных мер, а использование ^{33}P имеет преимущество и по причине лучшего разрешения изображений при автордиографии гелей.

Изотоп серы ^{35}S используется в составе аминокислот цистеина и метионина. Кроме того, возможно введение тиофосфатов, меченных ^{35}S , вместо остатков фосфатов нуклеотидов.

Также к биогенным элементам мы можем отнести галогены, поскольку в биомолекулах содержатся галогены и модификация исходных веществ не приводит к сильным изменениям их свойств. Иодирование белков это самый известный метод введения радиоактивной метки в белки. У иода есть несколько изотопов. ^{125}I имеет преимущество в радиоиммунном анализе и при исследовании *in vitro* белков благодаря мягкому излучению и большому периоду полураспада. ^{131}I используется прежде всего при диагностических исследованиях (однофотонная сцинтиграфия) и для лечения щитовидной железы. В диагностических целях ^{131}I сейчас активно заменяется на ^{123}I , так как сопровождающее ЭЗ фотонное излучение с энергией 0,16 МэВ лучше подходит для регистрации, а дозовая нагрузка на пациента существенно меньше. Основным радионуклидом для диагностики с помощью ПЭТ является ^{18}F .

Далее рассмотрим изотопы биогенных элементов, имеющие недостаток нейтронов, тип распада β^+ . Испускается позитрон, который после аннигиляции с электроном дает два фотона, разлетающиеся в противоположные стороны и это можно зарегистрировать с высокой точностью используя специальный томограф. Поэтому позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) является сейчас очень эффективным востребованным методом. Во-первых, можно синтезировать истинные меченые молекулы (кроме фтора), во-вторых все изотопы короткоживущие, т.е. максимально эффективное испускание будет тогда, когда препарат вводится в организм. Потом он быстро распадается и дозовая нагрузка на организм будет маленькой. И удельные активности которые достигаются очень велики.

Для синтеза соединений, меченных углеродом-14 нет временных ограничений, поскольку период полураспада очень большой. Для соединений, меченных углеродом-11 синтез нужно проводить быстро, за час распадется 7/8 от исходного. С самого начала синтеза меченных углеродом-11 соединений можно регулировать их физическую форму, в зависимости от того какие добавки будут участвовать в реакции $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha) ^{11}\text{C}$ можно получить меченый либо углекислый газ, либо метан. Если не использовать добавки в этой реакции, то полученный углерод будет полимеризоваться на стенках камеры, где проводят облучения.

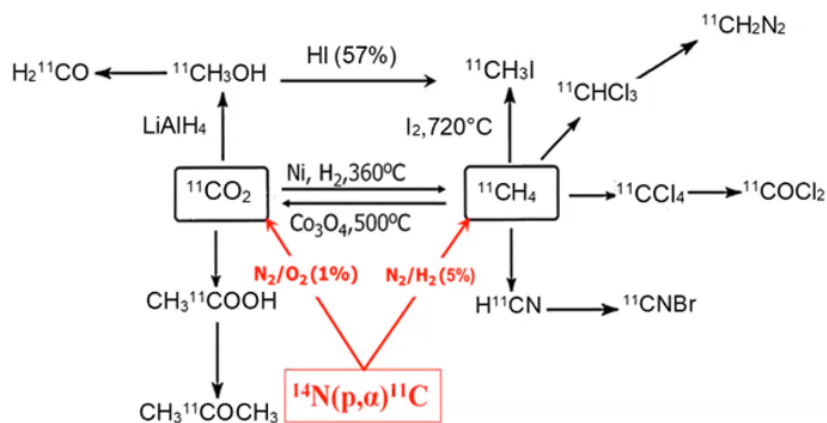


Рис. 9. 4. Химический синтез соединений, меченных углеродом-11.

Синтез фторзамещенных препаратов

ФДГ является самым востребованным препаратом для диагностики с помощью ПЭТ. Синтезируется не глюкоза, а её аналог, где одна ОН-группа замещена на фтор. Это вещество ведет себя также как глюкоза, из кровотока поступает в клетку примерно с той же скоростью, что и обычная глюкоза. Глюкоза нужна для энергетического питания клетки. Потребление глюкозы отражает на сколько активно клетка работает, а раковые клетки потребляют намного больше чем обычные. Глюкоза, попадая в клетки вступает в дальнейшие биохимические реакции, а ФДГ не вступает в реакции и накапливается в клетке. Это позволяет количественно определить скорость потребления глюкозы в тканях.

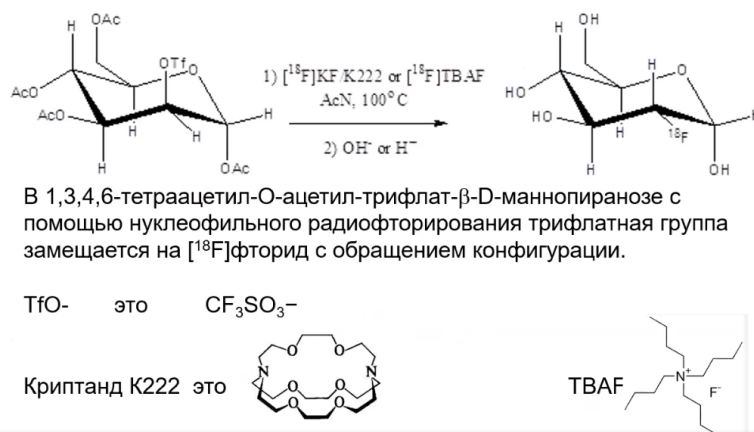


Рис. 9. 5. Синтез $[^{18}\text{F}]$ ФДГ.

Для синтеза ФДГ сначала облучают на циклотроне меченую кислородом-18 воду протонами, получают анионы фтора-18. Далее берут глюкозу где все OH-группы защищены ацильными группировками, а положение куда нужно ввести фтор активировано трифлатной группой. Фтор-анион плохо вступает в реакции нуклеофильного замещение (N_3), так как он сильно гидратирован. Поэтому используют криптанты (K222) или тетразамещенные амины (TBAF). Реакция N_3 протекает с обращением конфигурации.

Рассмотрим следующий пример синтеза радиофармпрепарата с использованием фтора. Здесь фтор получается в другой химической форме (в форме элементарного фтора). В данном случае нельзя использовать меченную по кислороду воду. Поэтому обычно облучают неон. Полученный фтор очень реакционноспособен, из-за этого в таком синтезе используют носитель в форме F_2 .

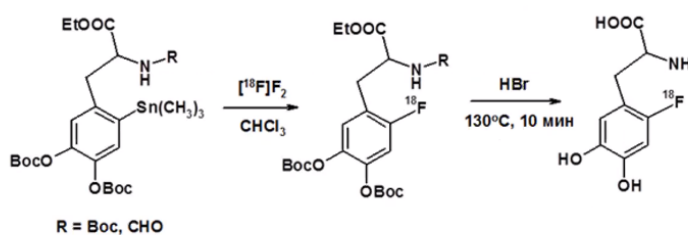


Рис. 9. 6. Стереоспецифический электрофильный синтез 6- $[^{18}\text{F}]$ -фтор-L-ФДОФА с использованием $[^{18}\text{F}]\text{F}_2$.

Обычно при синтезе получается несколько ГБк фтора. Полученный продукт можно использовать не прямо в лаборатории где синтезировали, а можно перевести, например, туда где есть ПЭТ-томограф. Стоит помнить, что облучается не только пациент, которому вводят меченный препарат, но и медперсонал, занимающийся этим.

Биосинтез меченных соединений

Биосинтез меченных соединений – это превращение радиоактивных субстратов в более сложные соединения в живых организмах (*in vivo*) или с помощью энзиматических реакций (*in vitro*). Например, можно синтезировать меченный углекислый газ и «кормить» им культуру бактерий или растений.

Преимущества:

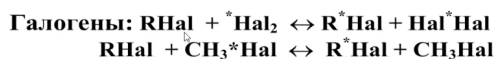
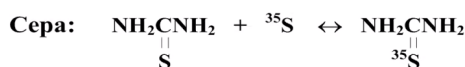
1. Получение биологически-активных соединений (в требуемой энантиомерной и диастереомерной форме);
2. Нет ограничений по сложности химической структуры.

Недостатки:

1. Высокая радиационная чувствительность;
2. Невозможность получения соединений в высокой общей и удельной радиоактивностью;
3. Необходимость выделения целевого продукта из сложной смеси соединений.

Изотопный обмен как метод получения меченных соединений

Не каждый нуклид можно ввести таким подходом, например, углерод очень трудно. Углерод можно ввести только в реакции таутомеризации или обмена радикалов.



Углерод: реакции таутомеризации или обмена радикалов.

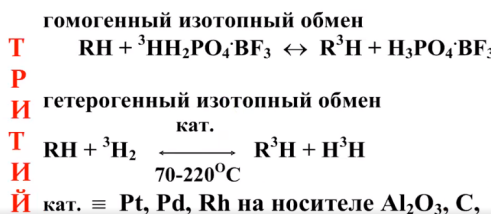


Рис. 9. 7. Изотопный обмен как метод получения меченых соединений.

Серу-35 можно ввести в тиомочевину просто смешением и нагреванием исходных реагентов. Галогены легко вступают в изотопный обмен. А также легко обменивается водород на тритий. Но если водород легкообменный (в карбоксильной, амино, ОН-группе), то он как легко входит так легко и уходит, такой водород как метку использовать нельзя, он быстро перейдет обратно. Лучше всего вводить метку в С-Н связь. Для этого используют либо гомогенный катализ, либо гетерогенный катализ. В качестве гомогенных катализаторов могут выступать минеральные кислоты, трифторуксусная

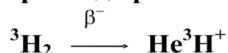
кислота, кислоты Льюиса (BBr_3 , AlCl_3), комплекс $\text{BBr}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$, основания NaO^3H , KO^3H , CH_3ONa , соли металлов 8-10 групп (Na_2PtCl_4 и др.) и метало-органические комплексы на их основе ($\text{Ru}(\text{ацетилацетонат})_3$) и др.

Последние годы широко используется обмен с газообразным тритием. Вещество наносится на инертную подложку (C , Al_2O_3 , SiO_2 , цеолиты) и перемешивается с катализатором (Pd , Pt , Rh), растворитель удаляется. Реакция активируется нагреванием в присутствии катализатора. Это реакция твердофазного изотопного обмена. Активированный на катализаторе тритий перемещается на подложку в атомарной или ионной форме (спилловер). Если вещества нестойкие, то при нагревании они будут разлагаться, а, следовательно, выход будет низким.

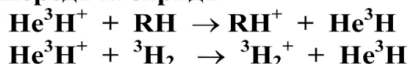
Ядерно-химический синтез

Ядерно-химический синтез — это специфический метод введения метки, который использует метод радиоактивного распада. Существует метод введения трития - метод Вильцбаха. Вильцбах в емкость внес твердое органическое соединение, напустил тритий и оставил на некоторое время, потом удалил тритий, налил туда растворитель и увидел, что там получилась большая радиоактивность. Если вместо трития взять дейтерий, то ничего не произойдет. Обмен по C-H связи водорода на дейтерий термодинамически разрешен, но кинетически не идет, нужны какие-то факторы чтобы на него воздействовали. К сожалению, процесс обмена водорода на тритий никак не контролируется. Изменение давления, температуры и пр. мало меняет продукты реакции. Чем сложнее молекула, тем больше набор продуктов.

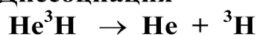
1. β -распад трития с составе $^3\text{H}_2$



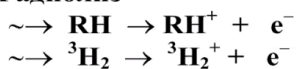
2. Передача заряда



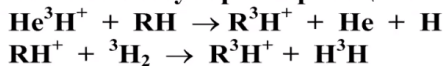
3. Диссоциация



4. Радиолиз



5. Ионно-молекулярные реакции



6. Радикальные реакции

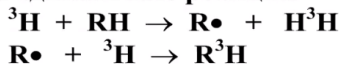


Рис. 9. 8. Самоиндуцированный обмен водорода на тритий при распаде молекулярного трития (метод Вильцбаха).

Тритий можно ввести в соединения с помощью меченных тритием фенильных катионов (Рис. 9. 9).

Таким образом варьируя давление газа, время реакции, температуру атомизатора и мишени, расстояние между атомизатором и мишенью, массу мишени, состав мишени и структурную организацию молекул в ней мы можем регулировать образующиеся продукты. Метка вводится не селективно, образуется общемеченное соединение. Можно сделать селективно-меченные вещества, если реагенты будут отличны от целевого продукта (гидрирование алкена). Для введения метки достаточно использовать небольшие количества исходных веществ (до долей миллиграммов). Также можно ввести метку не в одно вещество, а в смесь веществ с равномерным распределением метки по компонентам. Если у вас сложный объект имеющий большой размер, то в этом случае неравномерное распределение метки по этому объекту можно использовать для изучения его структуры.

Примеры практического использования соединений, меченных тритием

Соединения, меченные тритием, широко применяются в исследованиях. Например, использование [^3H]хитозана для контроля его количества при покрытии имплантов, применяемых в сердечно-сосудистой хирургии.

Также тритий можно использовать как радиоактивную метку углеродных наноматериалов. Еще одно применение трития как нанозонда в исследовании приповерхностных слоев твердых тел.

Жидкостная сцинтилляционная спектрометрия трития в традиционном применении и в варианте метода сцинтиллирующей фазе для системы двух несмешивающихся жидкостей может быть применена для исследования распределения биологически-активных веществ в система вода/масло и адсорбции веществ на гидрофобных и гидрофильных поверхностях и границах раздела жидкость/жидкость и жидкость/твердое тело.

Лекция 10. Основы ядерной энергетики

Преимущества атомной энергетики. Распад ^{235}U под действием нейтронов

Переход на атомную энергетику имеет ряд преимуществ:

- **Значительное снижение выбросов CO_2 в атмосферу.** Если посчитать выбросы углекислого газа на всех этапах, предшествующих получению энергии (с учетом строительства станции), атомная энергетика не сильно уступает самому чистому производству электроэнергии ветрогенераторами. Технологии, построенные на использовании остальных возобновляемых источников энергии, (например, солнечная энергетика) дают результаты по выбросам CO_2 гораздо хуже, чем атомная энергетика.
- **Снижение дозовых нагрузок населения по сравнению с угольными ТЭС (в среднем на 40%).** Уголь содержит в себе природные радиоактивные элементы, которые концентрируются в золе, оставшейся после сжигания угля. Зола в виде дыма попадает в атмосферу. При этом дозовая нагрузка на население, проживающее возле угольных ТЭС гораздо выше, чем возле АЭС.
- **Более низкая цена выработки электроэнергии.** Однако, стоит отметить, что в цене часто не учитывается стоимость окончательного захоронения радиоактивных отходов.
- **Низкая удельная стоимость топлива (около 5%).** В случае АЭС основная цена энергии складывается не из стоимости топлива, а из стоимости постройки станции, обладающей сложной и дорогой системой безопасности. Развитие технологий создания систем безопасности могут привести к значительному снижению цены электроэнергии, вырабатываемой АЭС. Для традиционных источников энергии удельная стоимость топлива составляет 75-80%. В этом случае к снижению цены электроэнергии может привести только снижение стоимости самих углеводородов.
- **Большие запасы топлива.** На настоящий момент известных запасов урана хватит на более чем 100 лет.

Вся энергия, получаемая на АЭС, высвобождается в результате ядерных реакций. Это реакции деления, но не спонтанного, а под действием нейтронов (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Большинство реакторов на современных АЭС работают на так называемых «тепловых» нейтронах, под действием которых ^{235}U превращается в «компаунд-ядро» ^{236}U . Далее реакция может идти по разным путям: либо ядро ^{236}U разваливается на два осколка и несколько нейтронов, либо ^{236}U еще поглощает нейтроны и переходит в другие радионуклиды. Последовательное поглощение нейтронов приводит к тому, что в топливе накапливается плутоний ^{239}Pu , который может использоваться для изготовления ядерного оружия и в энергетике.

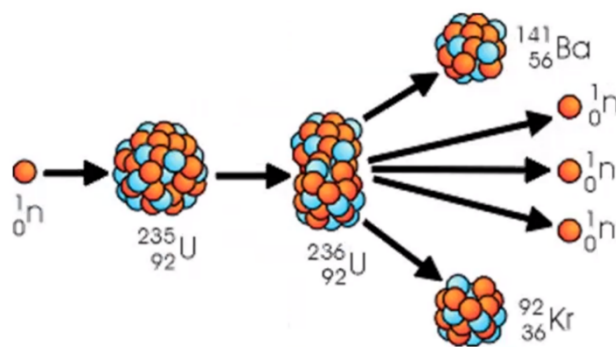


Рис. 10. 1 Цепная реакция распада ядер ^{235}U под действием нейтронов.

Для работы АЭС полезным является первый путь – распад ядра на два осколка разной массы (соотношение масс около 1:1.5) и 2-3 нейтрона. Среднее количество нейтронов, образующихся при распаде разных радионуклидов: ^{235}U – 2.416; ^{239}Pu – 2.862; ^{232}Th – 2.08; ^{233}U – 2.479.

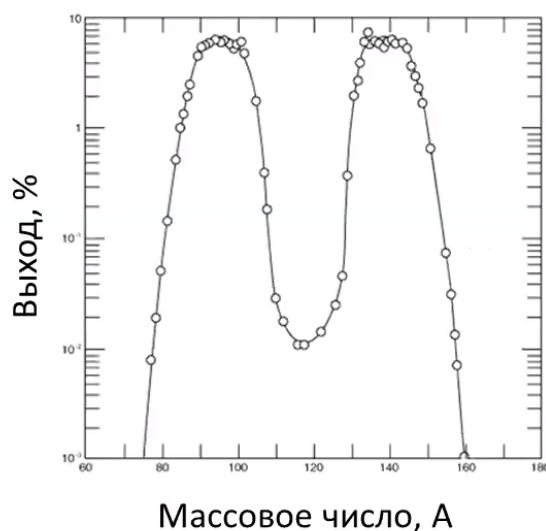


Рис. 10. 2 Распределение осколков по массам при делении ядра ^{235}U .

Распад компаунд-ядра может приводить и к различным нуклидам, распределение которых для случая ^{235}U описывается двугорбой кривой, представленной на рисунке (Рис. 10. 2). На этой кривой есть два максимума – в районе масс 90 и 140. Известно, что большую опасность при авариях несут два радионуклида ^{90}Sr и ^{137}Cs . Они опасны потому что их выход при распаде приходится на максимумы кривой, и при этом они - долгоживущие радионуклиды, период полураспада порядка 30 лет. Значит, в течение 200-300 лет эти радионуклиды, образовавшиеся в результате ядерной реакции распада урана, будут представлять опасность. Большинство же из всех образующихся радионуклидов короткоживущие и распадаются в первые дни и

месяцы после образования. Поэтому наибольшую опасность при авариях или при извлечении ядерного топлива из реактора представляют первые дни и месяцы, когда распадается много короткоживущих радионуклидов, выделяется много тепла, испускается много гамма-квантов и т. д. Через некоторое время остаются только долгоживущие радионуклиды, активность которых велика, но на порядки ниже чем активность короткоживущих.

Энергия в реакторе выделяется за счет того, что энергия связи нуклонов в конечном ядре больше, чем в материнском ядре. Для описания закономерностей удобно использовать среднюю энергию связи на нуклон (энергия ядра, деленная на количество нуклонов). При увеличении количества нуклонов в ядре, начиная с легких ядер) эта величина увеличивается, затем проходит через максимум (Fe) и уменьшается. Это означает, что при слиянии легких ядер между собой конечная энергия связи на нуклон будет увеличиваться и энергия будет выделяться, что лежит в основе термоядерного синтеза. В то же время, тяжёлые ядра при делении распадаются на ядра с большей энергией связи на нуклон и при этом тоже выделяется энергия. Удельная энергия (на 1 кг) в этом случае на 4-5 порядков больше, чем в случае обычных источников энергии.

Основная энергия деления ядер нейтронами переходит в кинетическую энергию осколков деления. Отметим, что ядра с нечетным числом протонов и нейтронов обладают большей активностью по сравнению с более устойчивыми «четными» ядрами. Эта закономерность отражена в таблице (Таблица 10. 1). Видно, что критическая масса, с которой начинается цепная реакция для «нечетных ядер» гораздо ниже, чем для «четных».

Таблица 10. 1 Критические массы (кг) для различных нуклидов.

Нечетное N									
Нуклид	^{237}U	^{235}U	^{239}Pu	^{241}Pu	^{242}Am	^{243}Cm	^{245}Cm	^{247}Cm	^{249}Cf
$M_{\text{крит}}$	0.57	0.79	0.51	0.232	0.017	0.108	0.036	1.170	0.047
Четное N									
Нуклид	^{231}Pa	^{237}Np	^{238}Pu	^{240}Pu	^{241}Am	^{243}Am	^{244}Cm		
$M_{\text{крит}}$	550	43	4.5	96	71	500	14		

Аварии на АЭС

Несмотря на все преимущества атомной энергетики в мировом обществе существует боязнь атомных электростанций, которая связана с авариями на АЭС в Чернобыле и Фукусиме, а также менее известной аварии на ТриМайл Айленд и Восточно-Уральским радиоактивным следом, образовавшемся в результате аварии

на производственном объединении «Маяк». В результате таких аварий в окружающую среду попадает большое количество радиоактивных материалов, порождаются страхи, которые зачастую не обоснованы. Согласно отчету комитета по действию атомных радиаций 2008 года число жертв от всех радиационных аварий составляет 162 человека. При аварии на Фукусиме не задокументировано ни одной жертвы, погибшей от радиации. Нужно оговориться, что после аварии на Чернобыльской АЭС многие люди (около 6000 человек) погибли от рака щитовидной железы, но связано это с тем, что на момент аварии не были приняты адекватные меры. После аварии на АЭС Фукусима-1 по официальным данным не выявлено повышения онкологических заболеваний. При принятии адекватных мер на ранних этапах никаких отдаленных последствий выше среднего до уровня не выявляется. Между тем при авариях на станциях, использующих традиционные источники энергии (уголь, газ, мазут), количество жертв исчисляется тысячами, по всему миру - порядка 18 тысяч человек погибло за тот же период наблюдения. Более низкое число жертв при работе АЭС достигается за счет мер безопасности, применяющихся на атомных электростанциях, которые на порядки превосходят те, которые есть на обычных электростанциях.

Ядерно-топливный цикл

Рассмотрим понятие ядерно-топливный цикл. Ядерно-топливный цикл (ЯТЦ) - это вся совокупность операций, начиная от добычи урановой руды, извлечения урана из этой урановой руды и заканчивая захоронением радиоактивных отходов, которые накапливаются в результате деятельности атомной индустрии (Рис. 10. 3). Различают два типа ядерно-топливного цикла - открытый ядерно-топливный цикл и закрытый (замкнутый). Открытый ядерно-топливный цикл отличается тем, что после прохождения всей цепочки от добычи, переработки, изготовления и использования топлива у нас образуется отработанное ядерное топливо, которое подвергается захоронению. В закрытом ЯТЦ отработанное ядерное топливо отправляется на переработку, в результате которой из него извлекаются все ценные компоненты. Из этих компонентов можно изготовить новое топливо и таким образом замкнуть этот цикл. При переработке отработанного ядерного топлива все равно накапливаются радиоактивные отходы, их гораздо меньше, но они есть и все равно приходится захоронить. Но все ценные компоненты, которые можно извлечь, извлекаются, это увеличивает эффективность использования природного урана.

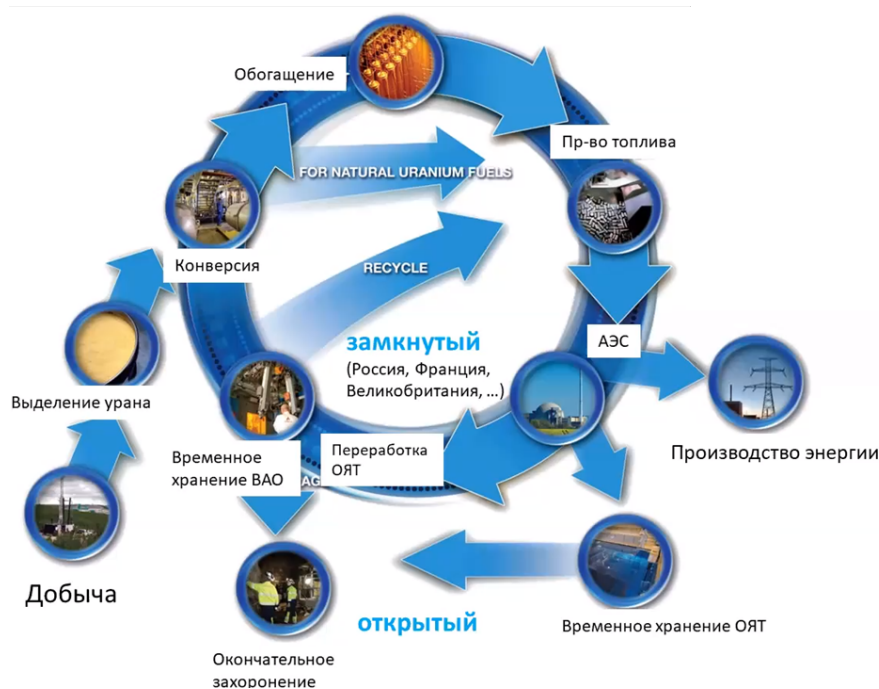


Рис. 10. 3 Открытый и замкнутый ядерно-топливные циклы.

Добыча и обогащение урана. Получение ядерного топлива

ЯТЦ начинается с добычи урана. Есть три типа добычи – карьерная, шахтная или подземное выщелачивание. В настоящее время используют только последние два метода. Подземное выщелачивание обеспечивает минимальное воздействие на окружающую среду. Для его осуществления пробуривается скважина, через закачивается серная кислота. На удалении нескольких десятков метров пробуривают другую скважину, из которой серная кислота откачивается. При этом кислота проходит через породу и выщелачивает уран и по трубам транспортируется на завод. В России есть месторождения, подходящие для этого способа добычи, на которых он реализуется. Важным ограничением этого метода является то, что породы, содержащие уран, должны быть проницаемы для раствора.

При карьерном и шахтном способах извлечённая руда складывается на поверхности и поливается сверху серной кислотой, выщелачивающей уран. После чего кислота собирается, уран концентрируется и отправляется на переработку.

Затем полученный уран переводят в форму оксида U_3O_8 , который проходит несколько стадий очистки и переводится в диоксид урана UO_2 (прокаливание $(NH_4)_2U_2O_7$ в восстановительной атмосфере). Диоксид под действием HF переводят в UF_4 , фторирование которого приводит к образованию летучего UF_6 ($T_{\text{возг}}=56.4^\circ\text{C}$). Перевод урана в летучую форму необходим для его обогащения по 235 изотопу, доля которого в природном уране составляет около 0.72%. По степени обогащения уран

подразделяют на 1) природный (0.72%); 2) обедненный (<0.72%); 3) низкообогащенный (до 20%) 4) высокообогащенный (более 20%); Уран, использующийся для ядерного топлива, должен содержать 2-5% ^{235}U . Высокообогащенный уран используют в специфических реакторах (подводные лодки) или для создания ядерного оружия.

Существуют разные способы изотопного обогащения урана. В России распространен газоцентрифужный метод, основанный на различии в скоростях движения $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ в очень сильном центробежном поле. Разница в массах этих соединений порядка 1%, и для обогащения приходится повторять стадии разделения очень много раз.

Другой метод разделения изотопов – газодиффузионный метод, развитый в США, основан на различиях в диффузии $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ через мембрану с диаметром пор 10-100 нм. Смесь под давлением проходит через трубу, стенки которой сделаны из мембраны. Молекулы $^{235}\text{UF}_6$ немного быстрее проходят через эту мембрану, что приводит к обогащению. В этом методе также необходимо совершить большое количество циклов обогащения.

Большинство современных реакторов работает на топливе из диоксида урана. Поэтому обогащенный UF_6 подвергают гидролизу в парах воды в атмосфере водорода при высокой температуре. Полученный диоксид урана прессуют в маленькие таблетки, которые собирают в длинные стержни (ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент). Стержни собирают в тепловыделяющие сборки (ТВС). ТВС помещают в ядерный реактор.

Устройство ядерного реактора. Отработанное ядерное топливо

В реакции деления урана-235 участвуют тепловые нейтроны, кинетическая энергия которых сопоставима с тепловыми колебаниями. Однако, нейтроны, выделяющиеся в результате распада компаунд-ядра, обладают гораздо большей энергией и их необходимо замедлить. Для этих целей можно использовать воду (H_2O или D_2O), графит или другие материалы. В активной зоне реактора идут процессы деления ядер. Через нее прокачивается теплоноситель (вода, газы, жидкие металлы), который нагревается и вращает турбину (одноконтурная схема) или передает тепло другому теплоносителю, который вращает турбину (двух-, трех-, четырехконтурные схемы). Самый распространенный тип реакторов – водо-водяной энергетический реактор, в котором вода – теплоноситель и замедлитель (температура до 300 °C, давление до 160 атм).

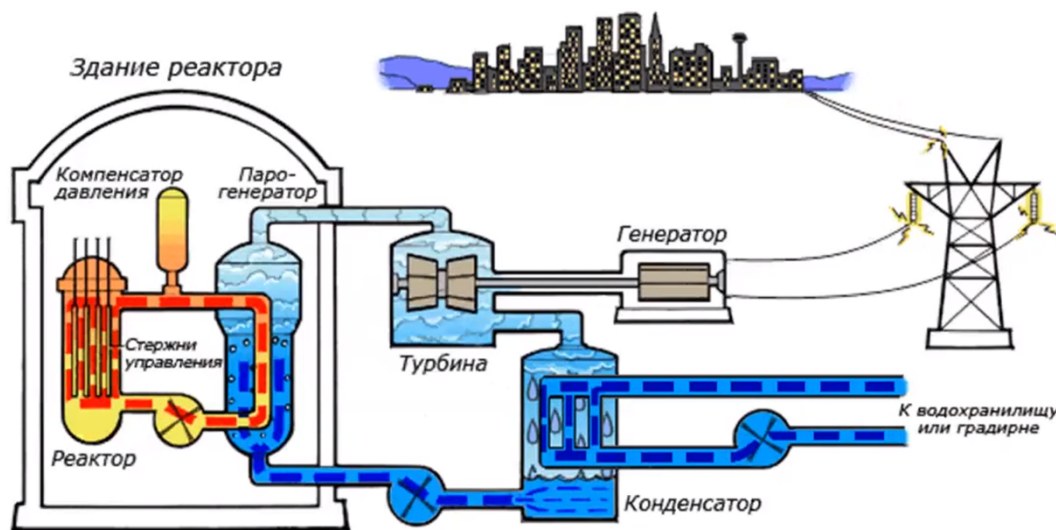


Рис. 10. 4 Схема устройства атомной электростанции (двухконтурная схема).

Другие типы реакторов:

- Корпусный кипящий реактор (легкая вода под давлением до 70 атм и температуре до 280 °C).
- Тяжеловодный ядерный реактор (тяжелая вода под давлением и температурой).
- Газоохлаждаемый реактор (газ-теплоноситель (CO_2 , He, ...) под давлением 10-20 атм.).
- Уран-графитовый водный реактор (кипящая легкая вода).
- Реактор на быстрых нейтронах (металлический теплоноситель (натрий или сплав свинец-висмут)).

В процессе использования топлива в нем образуются изотопы практически всех элементов таблицы Менделеева (непрерывная кривая - Рис. 10. 2). Часть из этих изотопов способны эффективно поглощать нейтроны, но не распадаются с их образованием (нейтронные яды). Снижение количества нейтронов приводит к уменьшению эффективности выработки энергии и впоследствии к невозможности поддержания цепной ядерной реакции. Также в системе накапливаются благородные радиоактивные газы, разрушающие структуру топлива, ухудшая его эффективность. В результате этих процессов топливо становится непригодным для использования, несмотря на то, что оно содержит большое количество исходного ^{235}U (выгорание топлива). Этот уран можно выделить и вновь использовать в качестве топлива (закрытый ЯТЦ). В настоящее время разрабатываются реакторы на «быстрых» нейтронах, которые работают на гораздо более распространенном

изотопе ^{238}U . Также в качестве топлива могут быть использованы ^{239}Pu (в смеси с ураном), ^{232}Th .

В процессе эксплуатации ядерного топлива образуется отработанное ядерное топливо (ОЯТ), обладающее очень высокой активностью, работать с которыми очень опасно. ОЯТ в России не является радиоактивными отходами. Радиоактивные отходы – это радиоактивные материалы, которые уже не могут быть использованы, имеющие уровень радиоактивности выше установленных пределов. В настоящее время в России накоплено более 600 миллионов м^3 радиоактивных отходов (2.5 миллиарда Ки).

Радиоактивные отходы. Методы переработки отработанного ядерного топлива

Классификация радиоактивных отходов:

По агрегатному состоянию

- Твердые

По методам переработки

- Подлежащие прессованию (прессуемые)
- Подлежащие сжиганию (сжигаемые)
- Подлежащие переплавке (переплавляемые)
- Подлежащие измельчению (измельчаемые)
- Неперерабатываемые

По пожарной опасности

- Горючие
- Негорючие

- Жидкие

По физическим и химическим свойствам

- Гомогенные или гетерогенные
- Органические (масла, эмульсии масел в воде, растворы детергентов)
- Неорганические (малосолевые ($C < 1 \text{ г/л}$), высокосолевые ($C > 1 \text{ г/л}$), щелочные металлы, использованные в качестве теплоносителя).

- Газообразные

Радиоактивные отходы могут быть низкоактивными, среднеактивными и высокоактивными в зависимости от удельной активности (Таблица 10. 2). Для каждого радионуклида установлены свои границы удельной активности для разных категорий.

Таблица 10. 2 Классификация ТРО по удельной активности.

Категория отходов	Удельная активность, Ки/кг		
	β -излучающие радионуклиды	α -излучающие радионуклиды (кроме трансурановых)	Мощность дозы γ -излучения (0.1 м), Гр/ч
Низкоактивные	$2 \cdot 10^{-8}$ - 10^{-4}	$2 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-5}	$3 \cdot 10^{-7}$ - $3 \cdot 10^{-4}$
Среднеактивные	10^{-4} - 10^{-1}	10^{-5} - 10^{-2}	$3 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-2}
Высокоактивные	Выше 10^{-1}	Выше 10^{-2}	Выше 10^{-2}

Отработанное ядерное топливо сохраняет очень мощную дозу даже через 10 млн. лет. Если из ОЯТ извлечь все долгоживущие изотопы (плутоний, америций и все актиниды), то оставшаяся нагрузка уже через 1000 лет снизится до безопасного уровня. С такими радиоактивными отходами обращаться гораздо проще, их можно хранить в приповерхностном хранилище (траншеи с отходами в бочках, залитых бетоном). Долгоживущие радионуклиды можно «дожечь» в реакторах нового поколения на «быстрых» нейтронах.

Для выделения урана и плутония из ОЯТ используют экстракцию (метилизобутилкетон, трибутилфосфат). Актиниды в степени окисления +4, +6 гораздо эффективней экстрагируются, чем все остальные степени окисления. Затем, для разделения урана и плутония добавляют восстановитель (например, Fe(II)), переводящий плутоний в трехвалентную форму, после чего он рекстрагируется в воду. Однако некоторые элементы, в частности нептуний, могут иметь различные степени окисления и присутствовать в водной и органической фазах («размазываются» по технологической схеме). Также сложности вызывает технеций, который имеет много степеней окисления, но кроме того в форме TcO_4^- способен замещать нитраты в экстрагируемых соединениях (сольватный механизм). При попытках восстановления TcO_4^- выпадает осадок гидратированного TcO_2 , мешающий экстракции. В настоящее время активно разрабатывается большое количество новых процессов переработки ядерного топлива.

Захоронение радиоактивных отходов. Концепция многобарьерного захоронения

Долгоживущие радиоактивные отходы необходимо надежно на долго захоронить. Единственной приемлемой концепцией, одобренной МАГАТЭ и принятой в некоторых странах, является глубокое многобарьерное захоронение в геологических формациях. Согласно этой концепции, отходы должны быть переведены в форму, устойчивую под действием радиационных, термических нагрузок и воды (первый барьер), упакованы в инертные контейнеры (стальные, медные канистры; второй барьер). Пространство между контейнером и породой должно быть заполнено

буфером (глина, бетон; третий барьер). Глины являются более предпочтительными буферами, т. к. они способны набухать под действием воды и «залечивать» образовавшиеся трещины. Четвертым барьером выступает сама горная порода (граниты, глины, туфы и даже солевые формации). Такие хранилища рассматриваются как приемлемый вариант окончательных хранилищ для высокоактивных отходов. В настоящее время таких хранилищ не существует, однако Швеция и Финляндия уже очень близки к их созданию. Пока ни одного окончательного хранилища не было введено радиоактивные отходы хранятся во временных хранилищах на дневной поверхности. В России окончательное хранилище высокоактивных ядерных отходов планируется построить в городе Железногорск, Красноярский край, в гранитной породе (возраст 1 млрд лет) на глубине более 500 м.

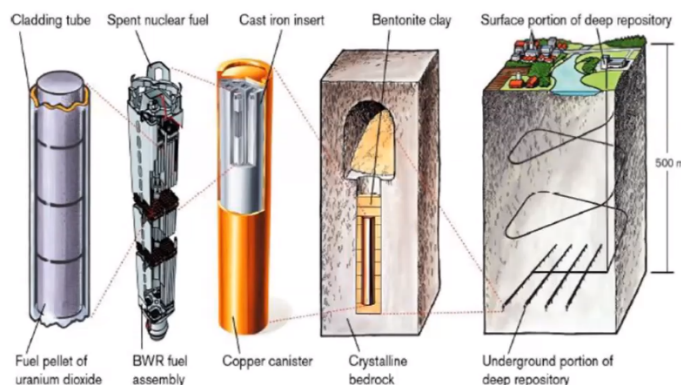


Рис. 10. 5 Концепция многобарьерного захоронения. 1) Таблетки топлива в ТВЭЛ. 2) ТВЭЛ, собранные в ТВС. 3) ТВС, помещенные в медную канистру. 4) Канистра в горной породе, залитая «буфером». 5) Подземное хранилище для хранения радиоактивных отходов.

В качестве матрицы (первый барьер) для захоронения рассматриваются множество разнообразных минераллоподобных соединений, имитирующих природные породы, хранящие радиоактивные элементы на протяжении миллионов лет. В настоящее время основным материалом для таких матриц является стекло. В будущем стекла могут быть вытеснены минераллоподобными керамиками. Подбор устойчивой структуры матрицы очень важен, т.к. кристаллические матрицы под действием дозовых нагрузок со временем аморфизуются и превращаются в порошок (устойчивость до 10^8 Гр).

Жидкие радиоактивные отходы закачивают между двумя слоями глиняных пластов, образующих линзу (специальные глиняные формации), сверху и снизу непроницаемую для воды. Такую концепцию применяют в России.

Лекция 11. Радиационные технологии и медицина

Радиационные технологии и их применение. Ядерные батарейки. Ядерные фильтры

Радиационная химия изучает последствия воздействия тех или иных излучений на материю. Часть радиационной химии, которая связана именно с воздействием ядерных излучений на вещество, вместе с радиохимией составляют ядерную химию.

Различные радиационные технологии прочно вошли в нашу жизнь. Например, полимеры, используемые для изготовления памперсов, синтезируют в ходе радикальной полимеризации под действием ионизирующего излучения. При этом, важно понимать, что памперсы от этого не становятся радиоактивными или токсичными. Используется облучение с энергией ниже той, которая необходима для протекания ядерных реакций и трансмутации (переход одних ядер в другие). Радиационные технологии используются для облучения продуктов питания, что позволяет долгое время сохранять их пригодными для употребления. Процедура обеззараживания не приводит к появлению токсичности и радиоактивности т.к. доза облучения тщательно подбирается. На основе радиационных технологий функционируют детекторы взрывчатых веществ. По ядерным реакциям, в частности на ядрах азота, можно судить о содержании в объектах веществ с большим количеством азота.

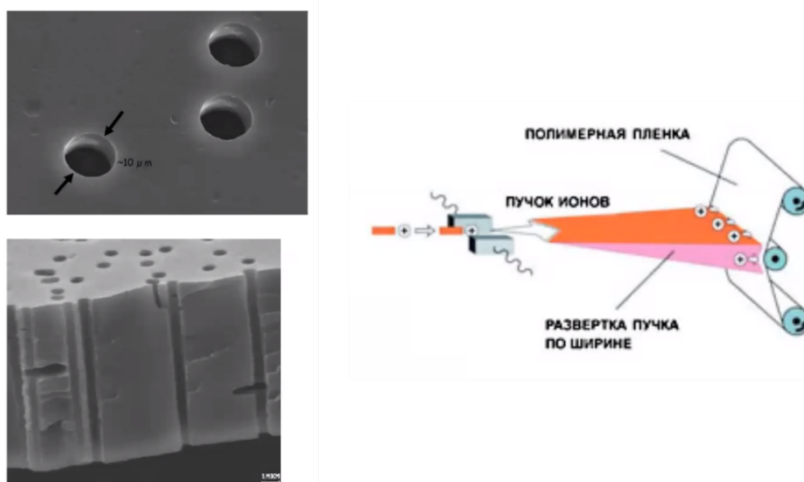


Рис. 11. 1 Микрофотография ядерного фильтра (слева). Процесс создания ядерного фильтра (справа).

Также в некоторых сферах (спутники) применяются ядерные батарейки, которые используют тепло, выделяющееся при радиоактивном распаде (^{238}Pu , $T_{1/2} = 87$ лет). Другой подход основан на приложении β -излучателя (^3H , ^{90}Sr , ^{63}Ni) к системе р и n полупроводников. β -частицы вызывают появление заряженных частиц и возникновению разности потенциалов. Излучатель необходимо нанести очень тонким слоем (порядка 1

мкм) на развитую поверхность для того, чтобы не происходило поглощения β -частиц в самом излучателе. Такие батарейки могут быть использованы в кардиостимуляторах, на труднодоступных маяках.

Другим примером использования радиационных технологий являются ядерные фильтры. Через систему валиков прокатывается полимерная пленка, на которую направляется пучок ионов (Рис. 11. 1, справа). Ионы влетают в пленку, «пробивая» ее насквозь, оставляя после себя «треки», дефекты с диаметром несколько нанометров (Рис. 11. 1, слева). Если эти дефекты травить в щелочном растворе, то в зависимости от условий травления (время, концентрация, температура) можно контролировать размер дефектов. В результате получаются мембраны с очень узким распределением пор.

Ядерная медицина. Задачи получения новых радиофармацевтических препаратов

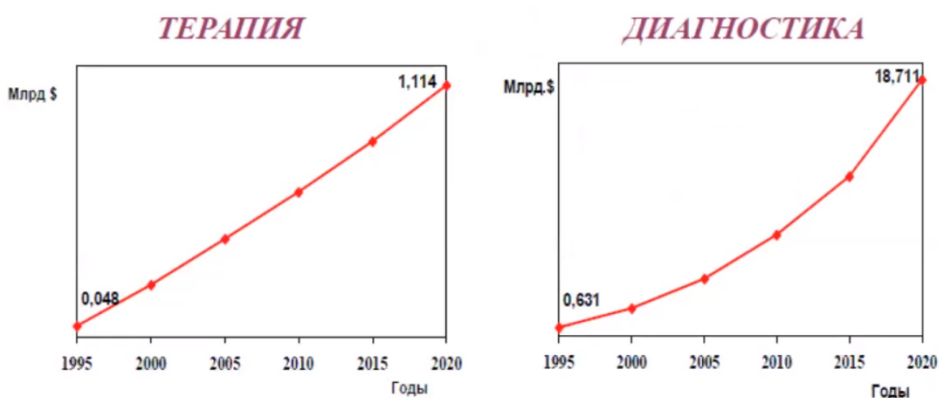


Рис. 11. 2 Мировой рынок ядерной медицины.

Огромной областью применения радиационных технологий является ядерная медицина (Рис. 11. 2). 20 миллионов пациентов в США каждый год проходят процедуры, связанные с введением в тело человека различных радиофармацевтических препаратов. Ядерная медицина – междисциплинарная область, для работы в которой необходимы обширные знания в разнообразных областях науки. Для создания радиофармацевтического препарата необходимо найти ответы на ряд принципиальных вопросов: Какой радионуклид получить? Какая ядерная реакция должна быть использована? Какие побочные продукты? Каковы выходы реакции? Возможно ли это получить на практике? Какие ускорители могут быть использованы? Какие должны быть энергии и токи? Как устроить мишень?

Обычно медицинские радионуклиды имеют очень короткие периоды полураспада, поэтому нужно быстро, технологично и чисто выделить из мишени целевой радионуклид. Технологичность подразумевает возможность применения методики на производстве в условиях «горячих камер» (очень большие активности). В таких камерах можно работать только с помощью манипуляторов, находясь за защитным свинцовым

экраном. Стоит также учитывать, что не все растворители, органические экстрагенты и методы можно применять в условиях очень больших активностей. Также важно обеспечить очень высокую чистоту выделяемого радионуклида, т.к. радиоактивные примеси значительно повышают величину и длительность дозовых нагрузок на пациентов. Не радиоактивные примеси осложняют перевод целевого нуклида в фармацевтическую форму, «занимая» его место.

После получения чистого радионуклида его необходимо связать с молекулами-маркерами тех или иных заболеваний (моноклональные антитела, пептиды, низкомолекулярные соединения и т.д.). Затем, готовый радиофармацевтический препарат проходить клинические и доклинические испытания. Для успешного создания таких препаратов необходимо иметь представление о всех перечисленных этапах.

В настоящее время есть два основных радионуклида, которые используются в терапии, (95% операций) – ^{131}I и ^{90}Y . Они обладают рядом недостатков: жесткое излучение, они облучают соседние ткани и создают длительные дозовые нагрузки. Основным их преимуществом является то, что их легко получить в больших количествах. Таким образом, основной задачей радиохимии в настоящее время является разработка технологий получения радионуклидов в больших количествах. Радионуклиды, которые невозможно получать в большом количестве, никогда не будут использоваться в фармацевтике. Также очень важно находить эффективные векторы доставки радионуклидов к патологии. Если удастся сконцентрировать радионуклид в патологии, то по его излучению можно визуализировать очаг поражения. В случае терапии можно осуществить локальное мощное облучение пораженной области, минимально затрагивая соседние здоровые ткани. Это выгодно отличает ядерную медицину от лучевой терапии, даже современные подходы которой (гамма-нож, кибернож) подвергают облучению все ткани. Такими же недостатками обладает адронная терапия, в которой опухоль облучается тяжелыми ионами на ускорителе. Лучевая терапия шейного отдела головы и мозга часто приводит к серьезным когнитивным нарушениям.

Потенциальные «новые» радионуклиды для диагностики и терапии социально-значимых заболеваний:

- «нестандартные» ПЭТ-радионуклиды – ^{62}Cu , ^{62}Zn , ^{68}Ga , ^{55}Co , ^{64}Cu , ^{76}Br , ^{77}Br , ^{89}Zr , ^{124}I .
- ПЭТ и ОФЭК-радионуклиды, парные к применяющимся терапевтическим нуклидам – ^{88}Y (^{90}Y), ^{64}Cu (^{67}Cu), ^{124}I (^{131}I), $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (^{188}Re , ^{186}Re) и пр.
- радионуклиды для тераностики – ^{47}Sc , ^{67}Cu , ^{111}In , ^{67}Ga , $^{117\text{m}}\text{Sn}$, ^{123}I и пр.
- терапевтические β -излучатели – ^{67}Cu , ^{177}Lu , ^{188}W / ^{188}Re , ^{186}Re и пр.
- терапевтические α -излучатели – ^{211}At , ^{213}Bi , ^{225}Ac , ^{223}Ra и пр.

- терапевтические Оже-эмиттеры- ^{203}Pb , ^{77}Br , ^{125}I , $^{195\text{m}}\text{Pt}$, ^{111}In и пр. и эмиттеры конверсионных электронов – $^{117\text{m}}\text{Sn}$.

Все эти радионуклиды потенциально могут найти широкое применение в ядерной медицине, если будут разработаны технологии получения их в большом количестве. Это позволит существенно расширить круг заболеваний, которые можно диагностировать и лечить. Тераностика – процесс одновременной визуализации и облучения пораженных тканей, для этого можно использовать парные радионуклиды, один из которых является ПЭТ-излучателем, другой – β -излучателем. Эти функции может выполнять и один радионуклид одновременно (γ - и β -излучатели).

***Органотропность радионуклидов. Позитронно-эмиссионная томография.
Циклотронные и генераторные радионуклиды***



Рис. 11. 3 Одно из первых исследований щитовидной железы с использованием ^{131}I .

Первые томографические исследования были проведены в начале 60-х прошлого века (**Рис. 11. 3**) благодаря свойству иода накапливаться в щитовидной железе (органотропность). ^{131}I накапливался в щитовидной железе и детектировался с помощью внешнего γ -детектора. Это позволяло следить за скоростью накопления и выведения иода из железы. Сейчас с помощью компьютерной томографии можно получить детальное анатомическое изображение пациента путем многократного рентгеновского сканирования. На это изображение накладывается распределение радиофармацевтического препарата, полученное с помощью ПЭТ. Таким образом можно выяснить локализацию патологии (**Рис. 11. 4**, справа).

Позитронно-эмиссионная томография основана на регистрации γ -квантов (511 кэВ), образующихся при аннигиляции электрона и позитрона, испущенного радионуклидом. Максимальный пробег позитрона в мышце больше 1 мм (^{11}C -4.1 мм, ^{18}F -

2.39 мм, ^{68}Ga -9.3 мм), поэтому максимальное разрешение ограничивается 1 мм. Томограф представляет собой систему из большого количества сцинтилляционных γ -детекторов, которые регистрируют только кванты, попавшие в противоположные детекторы (только аннигиляционные). Это позволяет воссоздать трехмерную картину распределения препарата в организме. ПЭТ позволяет диагностировать болезнь Паркинсона за 15-20 лет до ее клинических проявлений, после которых пациента уже вылечить нельзя.

Основные позитрон-излучающие радионуклиды для ПЭТ:

- Циклотронные
 - Углерод-11 ($T_{1/2} = 20.4$ мин.)
 - Кислород-15 ($T_{1/2} = 2.03$ мин.)
 - Азот-13 ($T_{1/2} = 9.96$ мин.)
 - Фтор-18 ($T_{1/2} = 109.8$ мин.)
 - Йод-124 ($T_{1/2} = 4.18$ сут.)
- Генераторные
 - Германий-68/Галлий-68 ($T_{1/2} = 68$ мин.)
 - Стронций-82/Рубидий-82 ($T_{1/2} = 75$ сек.)

Для применения циклотронных радионуклидов необходимо, чтобы рядом с клиникой находился циклотрон, который все время нарабатывает радионуклиды, и радиохимическая лаборатория, в которой осуществляется синтез препарата. Наиболее активно в ПЭТ используется ^{18}F . Из него получают фтордезоксиглюкозу (**Рис. 11. 4**, слева), которая накапливается в активно поглощающих сахар раковых опухолях. Также она накапливается в мозге, который тоже потребляет сахар (**Рис. 11. 4**, справа). ^{18}F получают облучением протонами воды, обогащенной ^{18}O (p,n-реакция). Полученный в виде фторида ^{18}F поступает в радиохимическую лабораторию, где происходит очистка и синтез в горячих камерах (с помощью манипуляторов). После чего проводится контроль качества и дозирование препарата. Затем препарат передается для введения пациенту.

В случае генераторных радионуклидов используется изотопный генератор с долгоживущим материнским радионуклидом. Генератор представляет собой колонку в защите, из неорганического сорбента с очень развитой поверхностью, на котором сорбирован материнский нуклид. Колонку непрерывно промывают изотоническим раствором, смывая дочерний радионуклид (устанавливается вековое равновесие). Используя специальные «холодные наборы» в условиях клиники можно получить искомый препарат. Такой генератор можно использовать в течение 1.5 лет. Вероятнее всего в будущем генераторные радионуклиды вытеснят циклотронные т.к. их несопоставимо легче использовать.

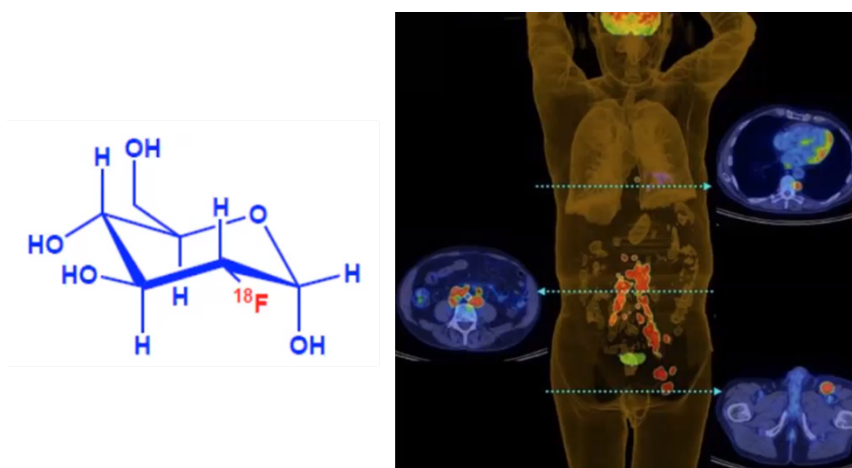


Рис. 11. 4 Структура фтордезоксиглюкозы (слева). Результат ПЭТ/КТ обследования онкобольного, которому ввели фтордезоксиглюкозу (справа).

Однофотонная компьютерная эмиссионная томография. Радионуклиды для терапии

Другим распространенным методом диагностики, применяющим радионуклиды, является однофотонная компьютерная эмиссионная томография (ОФЭКТ). В этом методе в организм вводится γ -излучатель, γ -кванты регистрируются. В отличие от ПЭТ регистрируется не два, а один γ -квант, что существенно ухудшает разрешение. Однако существует много подходящих радионуклидов и возможности диагностики очень широкие.

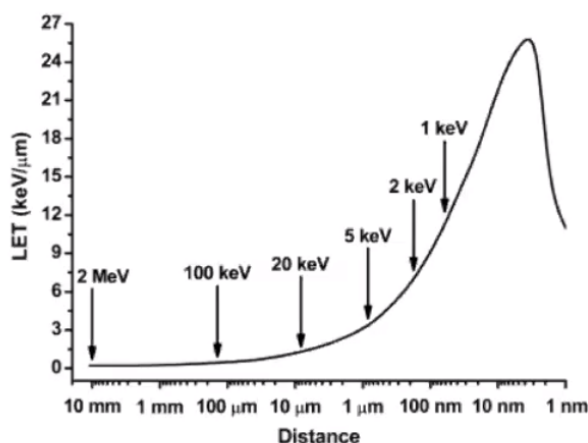


Рис. 11. 5 Зависимость линейной передачи энергии от пройденного частицей расстояния.

Теперь обсудим применение радионуклидов для терапии. Для этих целей используют β -излучатели, α -излучатели и Оже-эмиттеры. β -излучатели менее предпочтительны из-за того, что у них больше пробег, и в ходе терапии затрагиваются соседние ткани. В случае α -излучателей то здоровые ткани будут затрагиваться

существенно меньше (пробег около 1 мкм), но некоторый ущерб все равно будет нанесен. В случае Оже-электронов пробег составляет десятки нанометров. В этом случае если эмиттер находится внутри ядра больной клетки, соседние клетки затрагиваться не будут. Для терапии ключевую роль играет понятие линейной передачи энергии, количество эВ энергии, выделяющееся на пути движения частицы. Чем больше линейная передача энергии, тем больше терапевтический эффект. В случае α -распада важно помнить о существовании отдачи вылете α -частицы. Ядро отдачи имеет очень малую длину пробега и очень большое значение линейной передачи энергии.

Одним из примеров α -излучателей, используемых в терапии, является ^{223}Ra . Радий вводится в обычной ионной форме (RaCl_2), он изоморфен кальцию и легко встраивается в костную ткань. Препарат на его основе используется для паллиативной помощи при костных метастазах. В костных новообразованиях идут активные процессы, и радий эффективно встраивается в растущие метастазы, селективно поражая их, что приводит к уменьшению новообразований и уменьшению болевого синдрома. На настоящий момент это единственный препарат, содержащий α -излучатель, который получил медицинское разрешение на использование в США и в Европе.

Другим примером использования α -излучателей в терапии является использование пары ^{211}At и ^{125}I . Период полураспада ^{211}At (α -излучатель) – 7 часов, золотой стандарт ядерной медицины. Такой период распада не слишком большой, чтобы не оказывать излишние дозовые нагрузки на выделительную систему, но и не слишком маленький, чтобы успевать накапливаться в опухолях. ^{125}I , как и аstat, является галогеном и имеет схожие химические свойства. Его используют для визуализации областей накопления препарата. При введении препарата на основе ^{211}At и ^{125}I мышам с привитыми раковыми клетками выживаемость этих мышей резко увеличивается.

***Модульные нанотранспортеры. Использование ^{225}Ac в ядерной медицине.
Получение ^{225}Ac***

Доставка ^{211}At и ^{125}I основана на концепции модульного нанотранспортера (**Рис. 11. 6**). Это позволяет доставить радионуклиды не на поверхность клеток, как это делают пептиды, распознающие рецепторы клеток, а непосредственно в ядро. Нанотранспортер состоит из нескольких полипептидных модулей, каждый из которых отвечает за свою стадию переноса. Сначала лигандный модуль связывается с рецепторами на поверхности клетки, при этом рецепторов на раковых клетках существенно больше, чем на здоровых. Затем происходит эндоцитоз, и система попадает внутрь клетки в эндосому. Следующий модуль подкисляет среду внутри эндосомы, что приводит к ее разрушению. Препарат попадает в цитоплазму. Другой модуль связывается со специальными белками (α/β -импортины), которые транспортируют вещества из цитоплазмы в клеточное ядро. В результате радионуклид попадает в ядро раковой клетки. Эта концепция позволяет существенно повысить эффективность терапии за счет того, что ядро – небольшая, но

наиболее уязвимая часть клетки. Если сконцентрировать препарат на поверхности большой клетки, то вероятность попадания α -частиц в ядро, следовательно, и эффективность, будет достаточно низкая. В случае попадания препарата непосредственно в ядро эффективность поражения клеток будет гораздо выше. Это позволяет очень сильно снизить дозовую нагрузку.

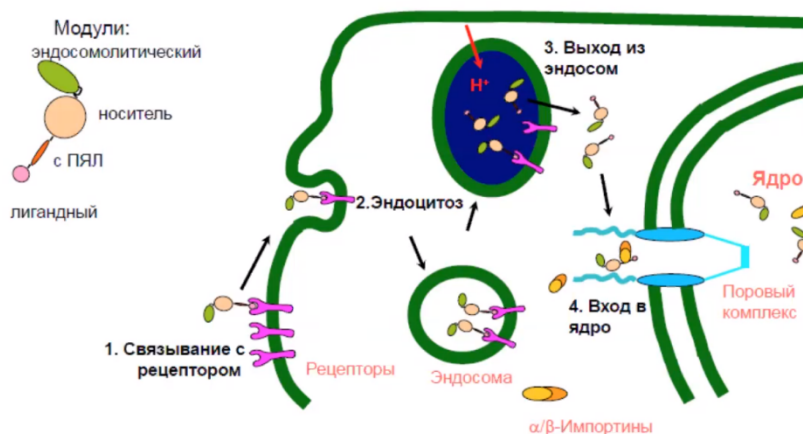


Рис. 11. 6 Механизм работы модульного нанотранспортера. А. С. Соболев

В подобных системах активно используется ^{225}Ac ($T_{1/2} = 10\text{д}$), который претерпевает 4 α -распада за короткое время. ^{225}Ac , в отличие от астата, может быть связан в комплекс с хелатирующим лигандом, который ковалентно связывается с молекулой-вектором, не изменяя химические свойства этой молекулы (**Рис. 11. 7**). Снова подчеркнем, что изначальный препарат ^{225}Ac должен обладать высокой чистотой чтобы не допустить связывание примесных ионов с хелатирующим лигандом. Образующийся комплекс должен быть очень прочным, т.к. в противном случае при попадании в кровь, в которой много белков, может произойти обмен лигандов или катионов ($K \sim 10^{25} \div 10^{30}$).

Также стоит отметить, что антитела имеют медленную фармакокинетику (несколько часов), и при их использовании радионуклиды должны иметь соответствующий период полураспада. В случае пептидов, которые представляют собой довольно простые молекулы, специфичность ниже, чем у антител, но они быстрее накапливаются в патологических тканях.

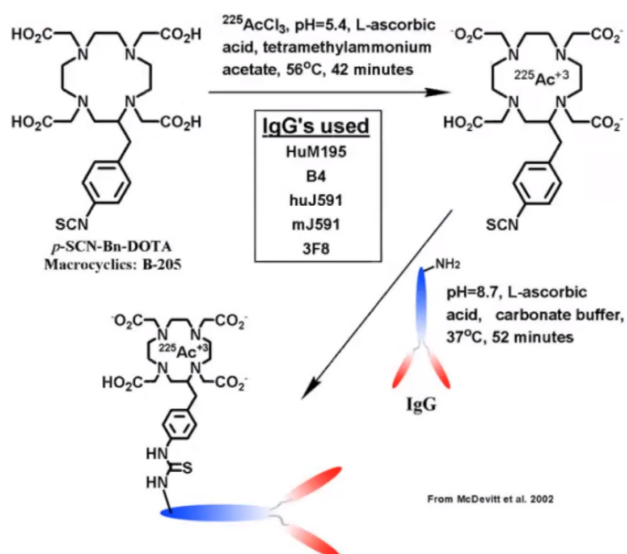


Рис. 11. 7 Схема синтеза радиофармацевтического препарата на основе ^{225}Ac .

Рассмотрим методы получения ^{225}Ac . Основным методом его получения является α -распад ^{229}Th (генератор), образующийся с периодом полураспада 7000 лет из ^{233}U , который используется в ядерных урановых боеголовках. Из-за стратегической важности ^{233}U и большого периода полураспада ^{229}Th довольно труднодоступен. Также ^{225}Ac можно получить из ^{225}Ra , который в свою очередь может быть получен при облучении нейтронами ^{226}Ra , при этом на один поглощенный нейтрон высвобождается два. Однако этот способ неудобен потому что со значительными количествами радия работать тяжело, из него образуется газообразный радон, который эмульгирует из мишени. Такое производство очень «грязное».



Рис. 11. 8 Основные ядерные реакции, протекающие при облучении ^{232}Th протонами, приводящие к образованию ^{225}Ac и ^{227}Ac .

Более привлекательным способом получения ^{225}Ac выглядит его получение из распространенного ^{232}Th , облучая его протонами средних энергий. Развитие последнего метода может привести к преодолению нехватки ^{225}Ac для полноценного запуска

радиофармацевтических препаратов на его основе. Однако, в этой схеме есть серьезный недостаток, связанный с побочным образованием ^{227}Ac , период полураспада которого составляет 20 лет (Рис. 11. 8). Кроме того, облучение протонами может привести к делению тяжелых ядер. При этом образуется 30 новых химических элементов внутри мишени. Доля ^{225}Ac в общей активности составляет около 2 %. Поэтому необходимо провести очистку актиния с помощью нескольких последовательных экстракций.

Лекция 12. Радиоактивность окружающей среды

Распространенность и происхождение радионуклидов в окружающей среде.

Звездный нуклеосинтез

Все радионуклиды, встречающиеся в природе, можно разделить на три групп: первичные радионуклиды, космогенные радионуклиды, искусственные радионуклиды. Первичные радионуклиды существуют с момента образования вещества из которого состоит наша планета (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{40}K , ^{87}Rb ...). Космогенные радионуклиды образуются на Земле под действием космического излучения (^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^7Be ...). Искусственные радионуклиды образуются в результате деятельности человека (^3H , ^{14}C , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{239}Pu ...). Важно отметить, что многие химические элементы, с которыми мы привыкли работать, как с нерадиоактивными на самом деле таковыми не являются. Самый характерный пример – это калий, который содержит в своем составе радиоактивный изотоп ^{40}K . Содержание этого изотопа в природном калии 0.0117%, что придает природной смеси этого элемента значительную радиоактивность. В Таблица 12. 1 приведены долгоживущие радионуклиды, присутствующие на Земле, с периодом полураспада меньше 10^{12} лет.

Таблица 12. 1 Долгоживущие первичные радионуклиды с $T_{1/2} < 10^{12}$ лет.

Нуклид	$T_{1/2}$, г	Тип распада	Продукт распада	Содержание, %
^{235}U	$7.038 \cdot 10^8$	α	^{207}Pb	0.7200
^{40}K	$1.277 \cdot 10^9$	β^- (86.23%) ϵ (10.77%)	^{40}Ca ^{40}Ar	0.0117
^{238}U	$4.468 \cdot 10^9$	α	^{206}Pb	99.2745
^{232}Th	$1.405 \cdot 10^{10}$	α	^{208}Pb	100
^{176}Lu	$3.78 \cdot 10^{10}$	β^-	^{176}Hf	2.59
^{187}Re	$4.35 \cdot 10^{10}$	β^-	^{187}Os	62.60
^{87}Rb	$4.75 \cdot 10^{10}$	β^-	^{87}Sr	27.835
^{138}La	$1.05 \cdot 10^{11}$	β^- (33.6%) ϵ (66.4%)	^{138}Ce ^{138}Ba	0.0902
^{147}Sm	$1.06 \cdot 10^{11}$	α	^{143}Nd	15.0
^{190}Pt	$6.5 \cdot 10^{11}$	α	^{186}Os	0.01

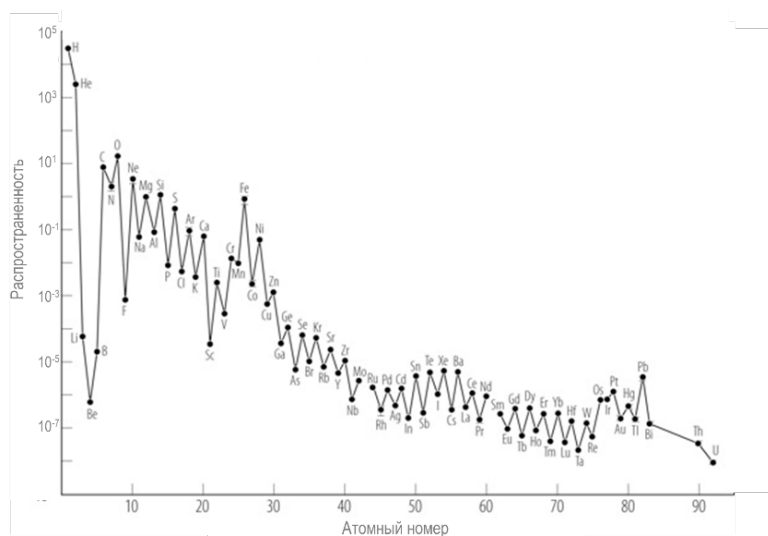


Рис. 12. 1 Распространённость элементов в солнечной системе.

Прежде чем говорить о поведении радиоактивных элементов обсудим их происхождение. Они имеют общие со всеми остальными элементами механизмы образования, которые удалось установить, изучая элементный и изотопный состав метеоритов. Дело в том, что значительная часть метеоритов является «недифференцированными». Они состоят из первичного вещества, образовавшегося при конденсации газопылевого облака, из которого образовалась Солнечная система. С веществом в таких метеоритах не произошло дальнейших трансформаций, которые произошли с Землей и другими крупными планетами (нет разделения на кору, мантию и ядро и т.п.). На **Рис. 12. 1** представлена распространённость элементов в Солнечной системе. Большое количество гелия и водорода характерно для всей системы в целом. На Земле или метеоритах соотношение легких компонентов существенно меньше, но соотношения между остальными элементами остается таким же. На **Рис. 12. 2** сопоставляется распространённость элементов в земной коре (синий) и в недифференцированных метеоритах (оранжевый). Эти две кривые похожи. Однако, есть группы элементов, которыми по отношению к метеоритам обогащена (синяя область) и обеднена (оранжевая область) земная кора. Дело в том, что элементы первой группы (зеленая область) за счет своей склонности к образованию силикатных минералов концентрируются в коре Земли. Элементы второй группы имеют большее сродство к железу и концентрируются в ядре. Данные, представленные на **Рис. 12. 1** являются ключом к выявлению механизмов, которые привели к образованию этих элементов. Можно отметить ряд закономерностей: большое количество (^{12}C , ^{16}O); Преобладание ядер, состоящих из α -частиц (^{20}Ne , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{32}S , ^{36}Ar , ^{40}Ca); Пик, соответствующий равновесному образованию ^{56}Fe ; Повышенные содержания в области заполненных нейтронных оболочек для ядер тяжелее Fe.

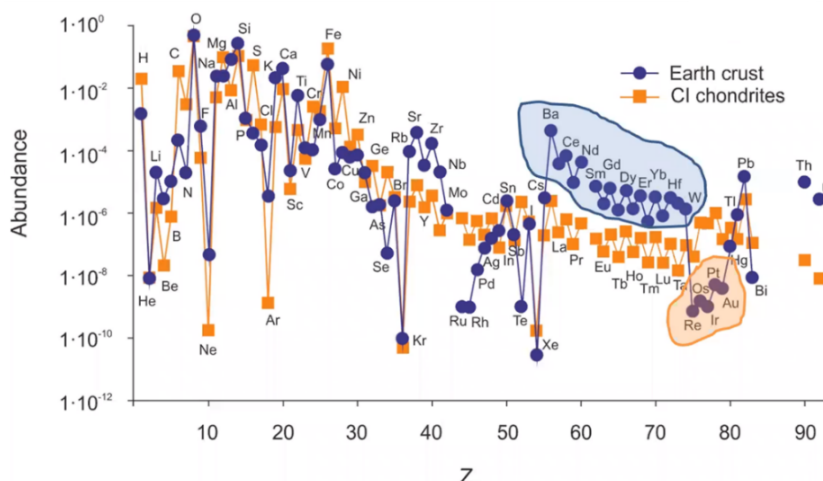


Рис. 12. 2 Распространенность элементов в земной коре (синий) и в метеоритах (оранжевый).

Новые ядра формируются в звездах. Существуют несколько механизмов нуклеосинтеза. Легкие ядра образуются путем слияния в ходе термоядерного синтеза (вплоть до кальция). Далее при повышении массы идет большое разнообразие процессов при очень высоких температурах, которое приводит к равновесному образованию наиболее устойчивых ядер (до железа). Более тяжелые чем железо элементы в основном образуются путем присоединения нейтронов с последующим β -распадом (до ^{244}Pu).

Для тяжелых ядер выделяют s-процесс (**Рис. 12. 3**) – медленный процесс захвата нейтронов с последующим β -распадом. Он реализуется в случае не слишком больших потоков нейтронов (зеленые стрелки). Также существует r-процесс – быстрый процесс захвата большого количества нейтронов (очень высокие потоки). Захват нейтронов происходит настолько быстро, что β -распад не успевает произойти. В результате ядро уходит очень далеко от линии стабильности. Затем происходит серия β -распадов. Также существуют так называемые «обойденные» ядра, содержание которых очень мало (красные круги). Они не могут получиться в ходе r- и s-процессов. Эти элементы получают в результате других процессов: расщепление под действием γ -квантов, реакции под действием протонов и т.д.

Анализируя метеориты можно обнаружить следы распавшихся элементов, которые, вероятно, существовали и на Земле. В наиболее ранних кальций-алюминиевых включениях метеоритов обнаружили избыток ^{26}Mg , который коррелировал с содержанием ^{27}Al . Это натолкнуло на мысль, что ^{26}Mg образовался в результате распада, полностью исчерпавшегося, ^{26}Al . Подобным образом, изучая изотопные аномалии, обнаружили довольно много «вымерших» радионуклидов. При этом периоды полураспада у некоторых из них довольно короткие (сотни тысяч лет). Это говорит о том, что незадолго до образования солнечной системы и формирования кальций-алюминиевых включений, в образующую их материю поступило большое количество

недавно образовавшихся продуктов нуклеосинтеза. Это значит произошло какое-то событие, которое привело к поступлению вещества. Вероятно, это событие и послужило толчком к коллапсу протопланетного облака и формированию солнечной системы.



Рис. 12. 3 Процессы образования тяжелых ядер.

С развитием новых методов исследования в метеоритном веществе начали обнаруживать нано- и микроразмерные частицы с необычным изотопным составом. Оказалось, что в метеоритах содержатся частицы с очень необычными изотопными аномалиями, образовавшиеся до появления Солнечной системы. Эти аномалии на порядки превышают те, что встречаются на Земле, и касаются легких элементов, что говорит об иных условиях термоядерного синтеза.

Эволюция нуклидного состава земли. Феномен Окло. U/Pb метод датирования

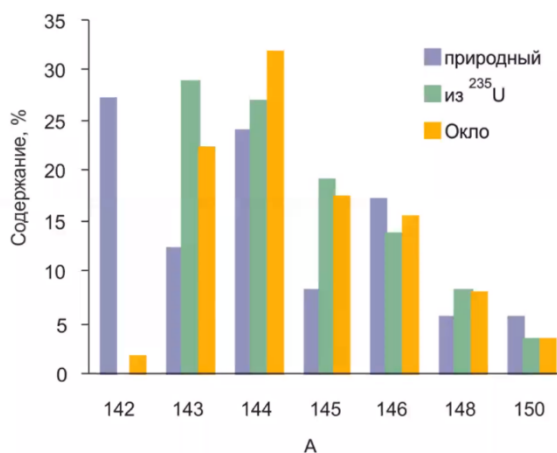


Рис. 12. 4 Сравнение содержания различных элементов в природе, на месторождении в Окло и при распаде ^{235}U .

На Земле также происходят процессы, приводящие к изменению нуклидного состава. Среди них можно выделить реакции легких ядер под действием α -частиц с выделением нейтрона, самопроизвольное или под действием нейтронов деление тяжелых ядер, реакции под действием нейтронов, реакции под действием космических

лучей. Важным примером протекания на Земле процессов, приводящих к изменению изотопного состава, служит феномен Окло. В руде из Окло (Габон) наблюдалось пониженное почти вдвое содержание ^{235}U и сильно измененные соотношения элементов, которые могут быть осколками его деления (**Рис. 12. 4**). Выяснилось, что в этом месте около 2 млрд. лет назад существовал «природный реактор», замедлителем в котором служила вода.

Самопроизвольный распад радионуклидов идет всегда с одинаковой скоростью, поэтому любой радионуклид можно использовать в качестве хронометра. По соотношению содержаний материнского и дочернего нуклидов можно узнать сколько времени прошло с того момента как система стала замкнутой. Для этих целей удобной является пары $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ и $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ с одинаковым поведением и разными периодами полураспада. Соотношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (137.88) на рассматриваемых временных промежутках постоянно, значит, нет необходимости определять уран, достаточно определить соотношение $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Существует нерадиогенный изотоп ^{204}Pb , который позволяет учесть нерадиогенную составляющую ^{206}Pb и ^{207}Pb . Для датировки необходимо узнать первоначальное соотношение изотопов свинца образовалось в процессе нуклеосинтеза. Это соотношение удалось определить, исследуя метеоритный кратер «Каньон Дьявола», в котором были найдены осколки метеорита, не содержащего урана и тория, но содержащего свинец. Используя закон радиоактивного распада можно получить соотношение 12.1. С помощью этого метода удалось оценить возраст Земли – 4.55 млрд лет.

$$\frac{\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i}{\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i} = \frac{1}{137.88} \frac{(e^{-\lambda_{235}t} - 1)}{(e^{-\lambda_{238}t} - 1)} \quad (12.1)$$

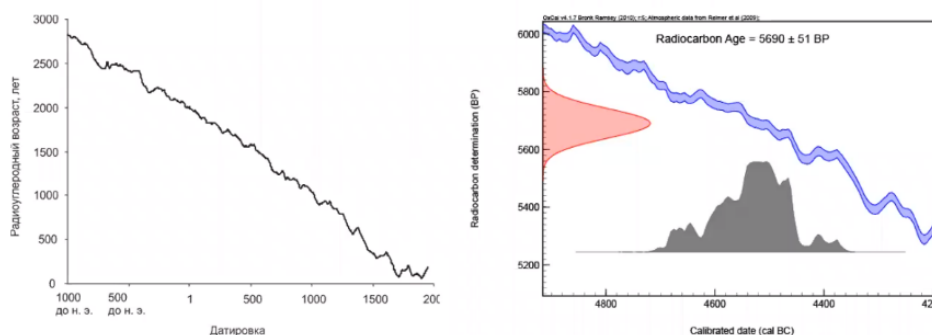
Образование космогенных радионуклидов. Метод радиоуглеродного датирования

Помимо первичных долгоживущих радионуклидов, находящихся на Земле с момента ее образования, на нашей планете довольно большое количество радионуклидов постоянно образуется под действием космических лучей. Энергия частиц космического излучения (в основном протонов) достигает 10^{20} эВ, что на семь порядков выше максимальных энергий, достигаемых в ускорителях. При попадании таких частиц в атмосферу происходит так называемый «широкий атмосферный ливень». Частицы взаимодействуют с ядрами в верхних слоях атмосферы, образуя несколько новых частиц, которые вступают в другие реакции. До поверхности Земли протоны не доходят. До поверхности доходят нейтроны, мюоны и нейтрино. Образование космогенных радионуклидов происходит в верхних слоях атмосферы. В **Таблица 12. 2** представлены наиболее важные космогенные радионуклиды.

Таблица 12. 2 Некоторые космогенные радионуклиды.

Нуклид	$T_{1/2}$	Мишень	Скорость образования $At \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$
3H	12.3 лет	N, O	0.2
7Be	53.4 дня	N, O	0.04
^{10}Be	$1.5 \cdot 10^6$ лет	N, O	0.02
^{14}C	5730 лет	N	2
^{26}Al	$7.3 \cdot 10^5$ лет	Ar	0.0002
^{32}Si	150 лет	Ar	0.0004
^{36}Cl	$3 \cdot 10^5$ лет	Ar	0.001

На скорость образования космогенных радионуклидов кроме атмосферы влияет два фактора: магнитное поле Земли, отклоняющее космические лучи, и солнечная активность. Магнитное поле за историю Земли очень сильно меняло свое направление и величину. Эти изменения не катастрофичны для обитателей планеты. Солнце также имеет свое магнитное поле и отклоняет космические лучи. В периоды высокой активности Солнца на Землю поступает меньше космических лучей.

**Рис. 12. 5** Расчет календарного возраста по радиоуглеродному.

Одним из важнейших космогенных радионуклидов является ^{14}C , на котором основан метод радиоуглеродного датирования. ^{14}C образуется в верхних слоях атмосферы и равномерно распространяется по ней в виде CO_2 ($T_{1/2} = 5730$ лет). CO_2 захватывается живыми организмами в процессе фотосинтеза, после чего распространяется по пищевым цепочкам. При этом во всех живых существах доля радиоактивного изотопа совпадает с его долей в атмосфере. После гибели живого организма углерод в нем уже с окружающей не обменивается, и доля ^{14}C снижается за счет радиоактивного распада. Узнав содержание ^{14}C в том или ином органическом

объекте, зная период полураспада, можно определить его возраст. Однако содержание ^{14}C в атмосфере не постоянна. Она зависит от изменения солнечной активности, интенсивности магнитного поля Земли и скорости обмена углерода между атмосферой и океаном за счет климатических колебаний. Эту проблему преодолели, определив содержание ^{14}C в атмосфере в разные времена по дендрохронологическим шкалам. Толщина годовых колец деревьев зависит от климатических условий. Соотношение толщины колец у деревьев, живших в одно время одинаковое. С помощью объединения срезов разных деревьев можно построить дендрохронологическую шкалу (до 12000 тыс. лет назад). Проанализировав содержание ^{14}C в годовых кольцах деревьев можно учесть его содержание в атмосфере в разное время с шагом вплоть до одного года. Получается калибровка, с помощью которой можно определить возраст органического объекта (**Рис. 12. 5**). Этот метод применяется в первую очередь в археологии и истории. После начала ядерных испытаний в атмосфере, в нее начал попадать дополнительный радиоактивный углерод, образующийся в результате взрывов. Содержание ^{14}C в атмосфере увеличилось почти вдове, что можно наблюдать на зависимости радиоактивности австрийских вин от времени их производства (это можно использовать для их датировки). По этой причине все радиоуглеродные даты рассчитываются от 1950 года. После запрета испытаний ядерного оружия в атмосфере ее активность начала постепенно снижаться. Этим методом можно изучать довольно неожиданные объекты. Например, можно наблюдать за динамикой роста камней в почках.

Космогенные радионуклиды и солнечная активность. Естественные ряды радионуклидов



Рис. 12. 6 Определение солнечной активности по содержанию ^{14}C .

По космогенным радионуклидам можно восстановить солнечную активность в прошлом. Известно, что в Европе в прошлом тысячелетии был гораздо более холодный климат, чем сейчас («малый ледниковый период»). Этот период связывают с минимумом солнечной активности Маундера (**Рис. 12. 6**). Снижение солнечной активности можно

определить, непосредственно наблюдая за Солнцем, по уменьшению количества пятен. Однако, о снижениях солнечной активности во времена, предшествовавшие появлению телескопа, можно судить по активности радиоактивных нуклидов в естественных архивах, таких как годовые кольца деревьев (^{14}C) или слои ледников (^{10}Be). Радиоуглеродный метод позволяет найти корреляцию между солнечной активностью и климатом. На одном из альпийских перевалов археологи нашли некоторое количество вещей. Определив возраст этих вещей с помощью радиоуглеродного анализа обнаружили, что их можно сгруппировать в узкие временные периоды, между которыми очень большие промежутки времени. Вероятно, в эти узкие временные периоды климат был теплее и перевал был проходим. Интересно, что эти периоды совпадают с максимумами солнечной активности. Это указывает на корреляцию между солнечной активностью и климатом. Таких примеров довольно много.

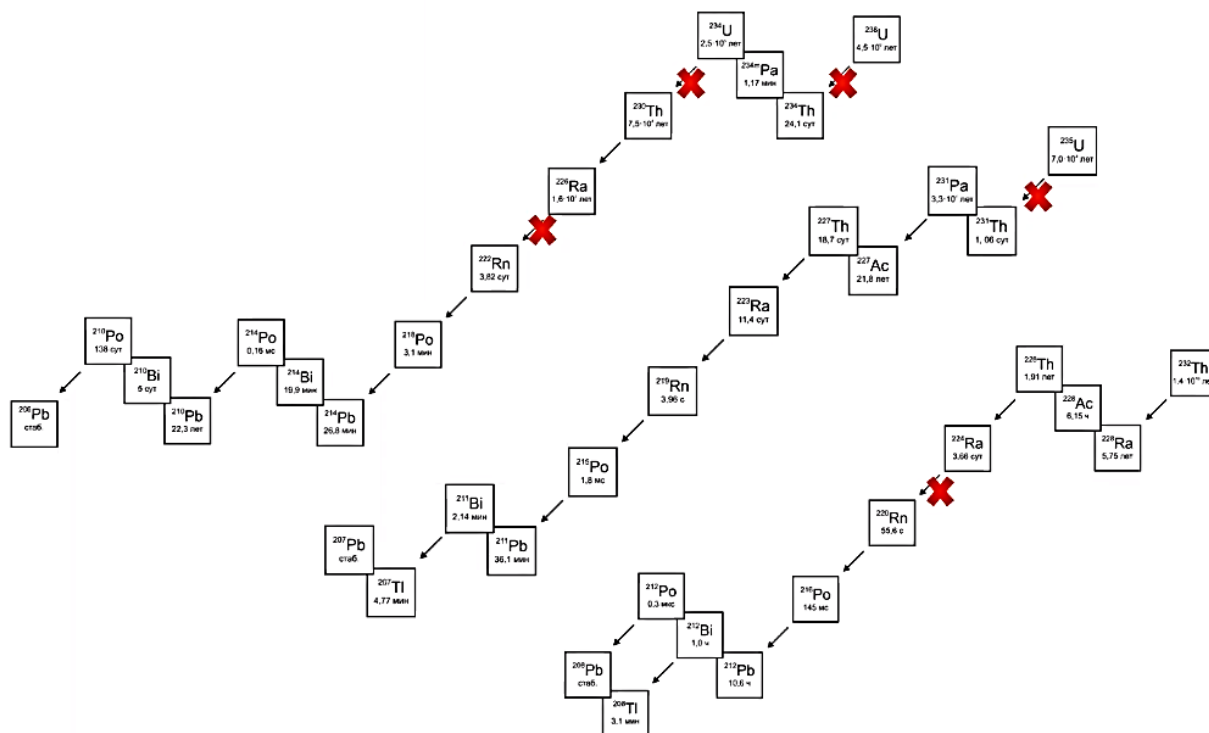


Рис. 12. 7 Естественные ряды радионуклидов.

Обсудим естественные ряды радионуклидов (**Рис. 12. 7**). В этих рядах очень большое количество радионуклидов с различными периодами полураспада, что может приводить к нарушению радиоактивного равновесия в этих рядах. Основными причинами нарушения равновесия являются различия в химическом поведении соседей, различия в агрегатном состоянии, эффект отдачи при радиоактивном распаде.

Например, на приведенном фрагменте ряда урана-радия (**Рис. 12. 8**) равновесие нарушается на ^{222}Rn . Он образуется в результате α -распада и является инертным газом.

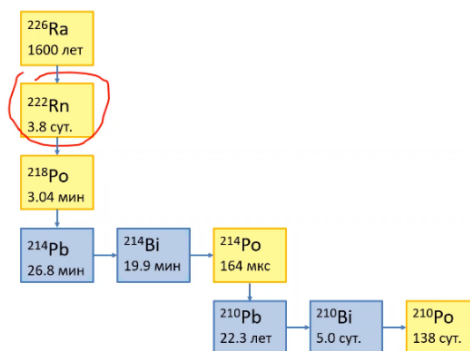


Рис. 12. 8 Фрагмент ряда урана-радия.

Вид распада важен т. к. его результатом является ядро отдачи, имеющего конечный пробег, которого зачастую достаточно чтобы покинуть частицы фазы (минеральные зерна, частицы почвы и т.п.). Часто между такими частицами есть вода, улавливающая ядра отдачи. В конце концов радон будет поступать в атмосферу. Из этого следует, что если Вы работаете с почвой, строительными материалами или любыми материалами, содержащими радий и уран (любое вещество минерального происхождения содержит их), то из этого материала в атмосферу будет поступать радиоактивный радон. Скорость поступления радона из грунта зависят от пористости грунта, размера частиц, влажности, температуры, давления, снежного покрова. Радон - инертный газ, и его поведение будет целиком определяться физическими факторами, такими как градиент температур и конвекции. В околоземной части атмосферы существует граница (инверсия) – место, где ход температуры меняется, и конвекция выше него блокируется. Поэтому все загрязнители (в том числе радон) остаются ниже слоя инверсии. Другое интересное применение радона – предсказание землетрясений. Оно основано на том, что сдвиги под землей приводят к просачиванию радона в грунтовые воды и в атмосферу. Но, к сожалению, повышенное содержание радона за некоторое время до происшествия обычно выявляют уже после землетрясения.

Радиоактивное загрязнение окружающей среды человеком



Рис. 12. 9 Испытания ядерного оружия.

Начиная с пятидесятых годов прошлого века начала работать ядерная промышленность, и довольно активно начали проводиться ядерные взрывы. Это послужило причиной попадания в окружающую среду искусственных радионуклидов. Большая часть сверхмощных взрывов производилась (Рис. 12. 9) в атмосфере в начале 1960-х на большой высоте, чтобы радионуклиды не локально выпали на землю, а распределились по планете. После 1963 года взрывы в атмосфере были прекращены после подписания соответствующего договора (США, СССР, Великобритания). Последующие (Рис. 12. 9) взрывы в атмосфере проводили другие страны. В дальнейшем взрывы проводились только под землей, что менее загрязняло атмосферу. Как правило, продукты взрывов – тонкодисперсные аэрозоли, распределяющиеся в атмосфере в пределах одного полушария из-за специфики циркуляции воздуха. На Рис. 12. 10 видно, что максимум выпадения продуктов атмосферных ядерных взрывов приходится на северное полушарие (40-60°), что соответствует географии взрывов.

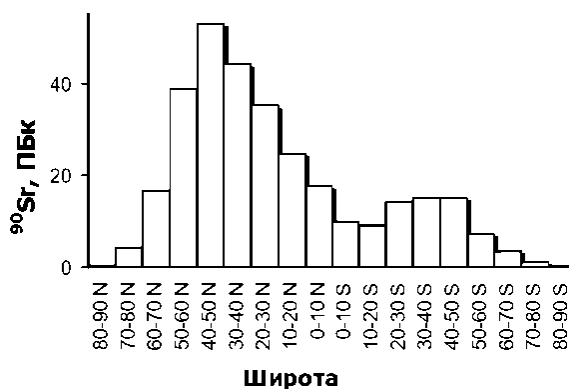


Рис. 12. 10 Широтное распределение глобальных выпадений продуктов атмосферных ядерных взрывов.

В случае аварии на Чернобыльской АЭС радионуклиды распространялись в основном через тропосферу, время пребывания радионуклидов в которой гораздо меньше, чем в стратосфере. Выведение из тропосферы происходит с атмосферными осадками. Соответственно, от того, в какую сторону направятся облака, зависит и направление распространения радионуклидов. Авария на Чернобыльской АЭС была длительной, и выбросы продолжались в течение двух недель. При этом в разные дни направление воздушных масс различалось, поэтому загрязнение распространилось в разные стороны (Рис. 12. 11). При этом более летучие нуклиды (^{137}Cs , ^{131}I) перемещаются на большие расстояния, чем менее летучие (^{90}Sr). При распространении радионуклидов водными путями ^{90}Sr распространяется эффективнее, чем ^{137}Cs благодаря образованию растворимых карбонатных комплексов. Цезий, в свою очередь, сразу сорбируется на глиняных отложениях при попадании в водоем.

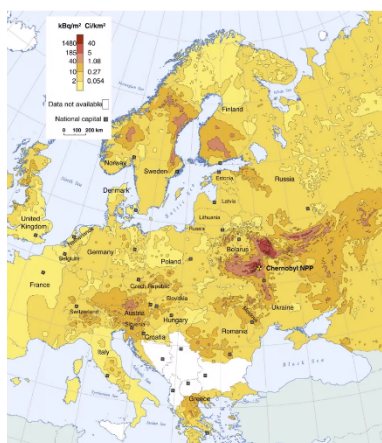


Рис. 12. 11 Радиационное загрязнение, вызванное аварией на Чернобыльской АЭС.

Через растения по пищевым цепочкам радионуклиды могут попадать в организм человека. На **Рис. 12. 12** представлена зависимость содержания ^{137}Cs в организмах оленеводов и людей, не связанных с оленями. У первой группы во всех странах содержание цезия было повышено. Это происходит за счет того, что олени едят мох и лишайник, накопивший в себе ^{137}Cs . ^{137}Cs концентрируется в мясе оленей, после чего попадает в тело человека.

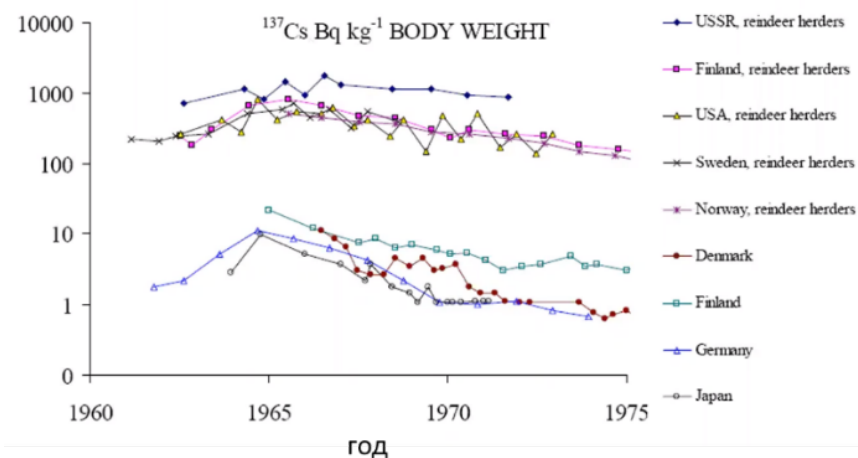


Рис. 12. 12 Содержание ^{137}Cs в организме оленеводов и обычных людей в разных странах.

Лекция 13. Химия плутония

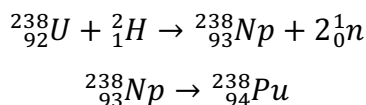
Химия плутония представляет основной интерес как в ядерной энергетике, так и в окружающей среде. Плутоний – элемент искусственный. Находится он в семействе 5f-элементов. И благодаря экранированию 5f-орбиталей наблюдаются электронные переходы определяющие огромное количество разнообразных степеней окисления. В условиях окружающей среды мало элементов, которые могут находиться одновременно в четырех степенях окисления, химические свойства которых различны.

Природный плутоний

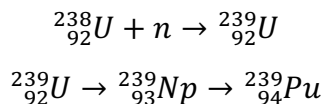
2 миллиарда лет назад функционировал природный ядерный реактор в Окло. Масс-спектрометрическим методом ICP-MS исследовали соотношение изотопов урана (238 и 235). Обычно оно всегда очень близко и постоянно, и равно 0,72. Было обнаружено, что в Окло изотопное соотношение хоть и не значительно, но изменяется. Оно меньше чем 0,72, т.е. урана-235 больше, это значит, что он с течением времени выгорал. И было установлено геохимическими методами, что там сформировались такие условия, которые позволяли протеканию цепной реакции. В данном природном ядерном реакторе образовалось около 4 тонн плутония.

Хоть элемент и искусственный, но до нашего времени могли дожить незначительные количества плутония с первичного нуклеосинтеза. Например, период полураспада плутония-244 равен сотням миллионов лет, его содержание оценивается в несколько грамм в земной коре. Его определение является крайне сложной задачей, поэтому, когда мы говорим о плутонии прежде всего подразумевается плутоний искусственного происхождения, содержание которого благодаря деятельности человека в окружающей среде очень значительно.

В 1940-41 годах учеными Кеннеди, Сиборг, Макмиллан и Валь были взяты ядра урана-238 и бомбардировались дейтронами, образовывался новый химический элемент с порядковым номером 93 при этом испускалось два нейтрона, реакция (d, 2n). И дальше 93 элемент (нептуний) распадался в плутоний-238 с периодом полураспада 87,7 лет.



Затем группа ученых Кеннеди, Сиборг, Сегре и Валь в марте 1941 года получили плутоний-239 ($T_{1/2}=24110$ лет) по реакции:



Плутоний-239 используется в ядерной энергетике и в ядерном оружии. Сиборг и Макмиллан стали Нобелевскими лауреатами 1951 года за открытие плутония-238 и 239.

В последующие годы наработка плутония значительно увеличивалась. В США в начале 30-х – конце 40-х гг. оказалось большое содержание высокообогащенного урана (120 тонн) привезенного из Африки, поэтому количество ядерного оружия в США было намного больше чем в СССР.

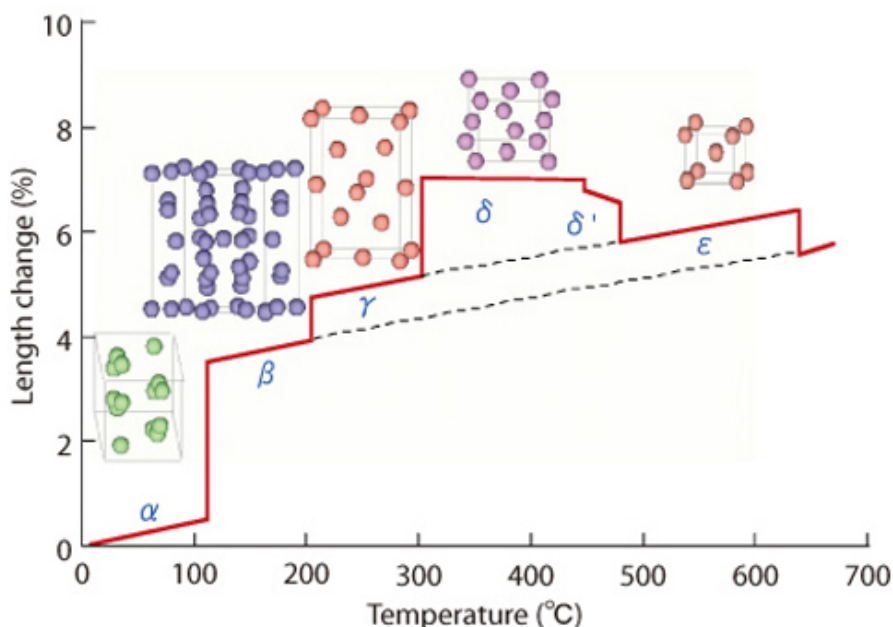


Рис. 13. 1. Диаграмма фаз плутония.

Технологические изделия можно сделать только из δ -фазы плутония. Это высокотемпературная фаза, которую каким-то образом нужно стабилизировать. В 40-50-х гг. как и в СССР так и в США полностью исчезли диаграммы состояний Pu-Al, Pu-Ga и т.д., поскольку небольшие добавки этих металлов стабилизируют δ -фазу плутония.

Наиболее устойчивые степени окисления плутония 3,4,5,6. Также есть 7 и 8, существование последней не доказано. Цвет иона плутония в растворе зависит не только от степени окисления, но и от противоиона с которым он находится в растворе.

В растворе важны эффективные заряды ионов, например, ион плутония со степенью окисления VII в растворе не может существовать, только в виде PuO_2^{2+} и его эффективный заряд равен 3,2. Эффективный заряд – это парциальный заряд на центральном атоме, который определяет химические свойства вещества.

Таблица 13. 1. Химическое поведение плутония в растворе.

	Pu (III)	Pu (IV)	Pu (V)	Pu (VI)
Ион	Pu^{3+}	Pu^{4+}	PuO_2^{+}	PuO_2^{2+}
Номинальный заряд	3	4	1	2

Эффективный заряд	3	4	2,2	3,2
-------------------	---	---	-----	-----

Плутоний может присутствовать в 4 степенях окисления, и они легко переходят одна в другую.

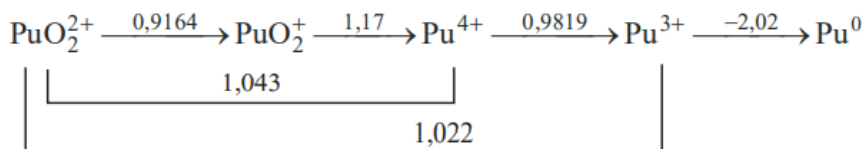


Рис. 13. 2. Схема уровней окислительных потенциалов плутония.

Химическое поведение плутония в окружающей среде

На диаграмме Пурбе справа показаны доминирующие формы плутония при различных рН. Слева показаны различные природные объекты на диаграмме Пурбе. Степень окисления в значительной степени определяет поведение в окружающей среде и в растворах. Химические свойства (растворимость, склонность к комплексообразованию, склонность к сорбции и т.д.) очень сильно зависят от того в какой степени окисления находится плутоний. Крайне низка растворимость Pu (IV) в водных растворах. Плутоний стремится образовывать соединение $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Например, в природных водах при рН=6-8 плутоний (IV), доминирующий на диаграмме Пурбе в таких условиях, плохо растворим в воде, допустим прошел дождь (поступил кислород в систему), окислительно-восстановительный потенциал повысился, мы перешли в область стабильности плутония (V) и растворимость увеличилась с 10^{-10} М до 10^{-3} М.

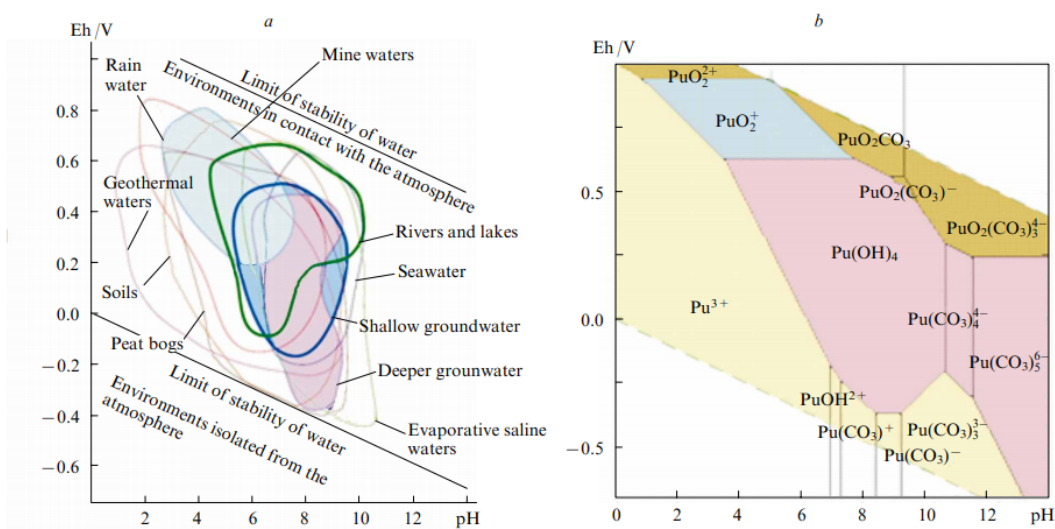


Рис. 13. 3. Диаграммы Пурбе для а) различных вод и для б) плутония в различных степенях окисления.

Сложности определения форм плутония в окружающей среде:

1. Ультранизкие концентрации УВ (уровень вмешательства-норма радиационной безопасности, допустимое содержание радиоактивных веществ, чтобы объекты не считались радиационнозагрязненными отходами) = 0,55 Бк/л соответствует 10^{-12} М ^{239}Pu . Определять такие содержания является непростой аналитической задачей;
2. Важность определения физико-химической формы плутония, а не его количества.

Источник поступления плутония в окружающую среду:

1. Испытание ядерного оружия;
2. Аварии на предприятиях ЯТЦ;
3. Деятельность ЯТЦ.

В 1963 г. был подписан договор о запрете испытаний ядерного оружия в атмосфере, космическом пространстве и под водой. В 1985 г. СССР объявил односторонний мораторий на проведение ядерных испытаний. В 1996 г. подписан договор о всеобъемлющем запрещении ядерных испытаний.

После 1963 г. резко стало уменьшаться количество плутония в атмосфере. Содержание плутония и продуктов его деления значительно выше (примерно в 2-3 раза) в северном полушарии по сравнению с южным полушарием.

На испытательном полигоне Невады было проведено почти 1000 подземных ядерных испытаний. Сейчас это прекрасное место для того, чтобы проводить исследование как ведут себя те или иные радионуклиды для того, чтобы предсказать как поведут себя эти радионуклиды в хранилище радиационных отходов. Отбирая пробы из подземных вод на различном удалении от взрыва можно составить карту распространения плутония. Чтобы понять к кому взрыву принадлежит проба можно посмотреть соотношение плутония-238 к плутонию-239 и к плутонию-240. Разная мощность боезаряда, разный тип боезаряда приводит к тому что соотношению изотопов будут разные, по этим соотношениям можно точно определить источник. Исходя из проведенных исследований определили, что плутоний за 45 лет мигрировал на расстояние 1,3 км в составе природных частиц (глин, цеолитов, кристобаллитов). Конкретные геохимические условия определяют транспорт плутония.

Также существует испытательный Семипалатинский полигон в Казахстане. На нем присутствуют «горячие» частицы – высокотемпературные топливные элементы или элементы боезаряда с высокой кристалличностью которые почти нерастворимы, они не подвержены коррозии и растворению и сохраняются в течении очень длительного времени.

Самая большая авария на предприятии ядерного-топливного цикла была на Чернобыльской АЭС 26 апреля 1986 года. Было выброшено огромное количество плутония в виде горячих частиц (5-30% топлива выброшено в атмосферу). Создана 30-километровая зона отчуждения. В момент взрыва образовались в основном восстановленные формы - плутоний (IV) в составе карбидов, низших оксидов, поскольку кислорода был недостаток, большое количество восстановителя и очень высокие температуры. Ветер дул на север и соответственно к северу от аварийного энергоблока в основном были частицы плутония (IV) в труднорастворимых формах. В последующие 10 дней шло горение, направление ветра поменялось (на юг и на запад от реактора) и формы частиц, минеральный состав, элементный состав, нуклидный состав частиц, которые выделялись потом очень сильно отличалось от первичного взрыва. Топливо во время аварии было в конце топливной компании, т.е. его уже собирались выгружать, значит в топливе накопилось огромное количество продуктов деления, и оно было очень высокорadioактивным.

21 января 1968 года в Гренландии в Туле загорелся бомбардировщик с термоядерным оружием на борту. После исследования этой территории были обнаружены U/Pu частицы. На поверхности частицы плутоний окисленный, внутри частицы восстановленный. Плутоний, не связанный с частицами, присутствует в форме Pu(V)/Pu(VI).

Другим важнейшим источником плутония является ядерный комплекс «Селлафилд» в Великобритании. В 1957 году произошла крупная радиационная авария с расплавлением активной зоны. Данный ядерный комплекс занимается выделением плутония, в том числе и для военных нужд. Большая частиц плутония связана с коллоидная частицами и находится в форме Pu(III)/Pu(IV) и мигрирует с течением Гольфстрим.

В России производство оружейного плутония происходило в горно-химическом комбинате в Железногорске Красноярского края. В 1995 году был закрыт последний прямоточный реактор. Комбинат находится в большой горе, объем горной выработки превышает объем выработки московского метрополитена (город, находящийся внутри горы). Делается это для того, чтобы он мог легко выдержать, например, ядерную бомбардировку. Существует несколько контуров отвода тепла в ядерных реакторах. Здесь же был прямоточный реактор, вода, охлаждающая реактор, забиралась из Енисея, омывала активную зону реактора и дальше сбрасывалась опять в Енисей. Вымывались различные радионуклиды и попадали в реку, в том числе плутоний. На достаточно большом расстоянии от комбината по реке фиксировались относительно короткоживущие радионуклиды, попадавшие из реактора.

Еще одна большая авария произошла на ПО «Маяк» в 1957 году. В результате взрыва было выброшено 20 млн. Ки радионуклидов. Образовался ВУРС (Восточно-

Уральский радиоактивный след). Раньше отходы, образующие при переработке урана, помещали в емкости, поскольку отходы были высокоактивными емкости требовали отвода тепла. Они были зарыты в ложбине и туда была подведена вода из реки, которая все время омывала эти ёмкости. Однажды был затруднён приток этой охлаждающей жидкости и произошел взрыв емкости высокорadioактивными отходами. ВУРС большей частью находится на охраняемой территории (заповедник), общая радиоактивность по всем радионуклидам в соизмерима с тем количеством активности которая попала в окружающую среду в результате аварии на Чернобыльской АЭС. Последствия в этом случае меньше, поскольку распространение здесь значительно локализовано. И территория значительно менее населенная. После взрыва хотели радиоактивные отходы сливать в речку, но потом решили, что это опасно и вырыли водоемы, поскольку скорость течения уменьшается, пока вода прибывает происходит радиоактивный распад. На данный момент на озерах стоит дамба, которая предотвращает попадание загрязнённых вод. Сейчас это выведенные из эксплуатации водоемы, засыпанные землей.

В США есть ядерный комплекс Хэнфорд в штате Вашингтон где располагаются 177 резервуаров с РАО, объемом 204 тыс. м³. 2% отходов уже попали в окружающую среду по причине неконтролируемых утечек. В Хэнфорде также производили плутоний для военных нужд.

Методы определения физико-химических форм радионуклидов

Спектральные и микроскопические методы:
XPS, EXAFS, XANES, ...
SEM, TEM, XRF, ...

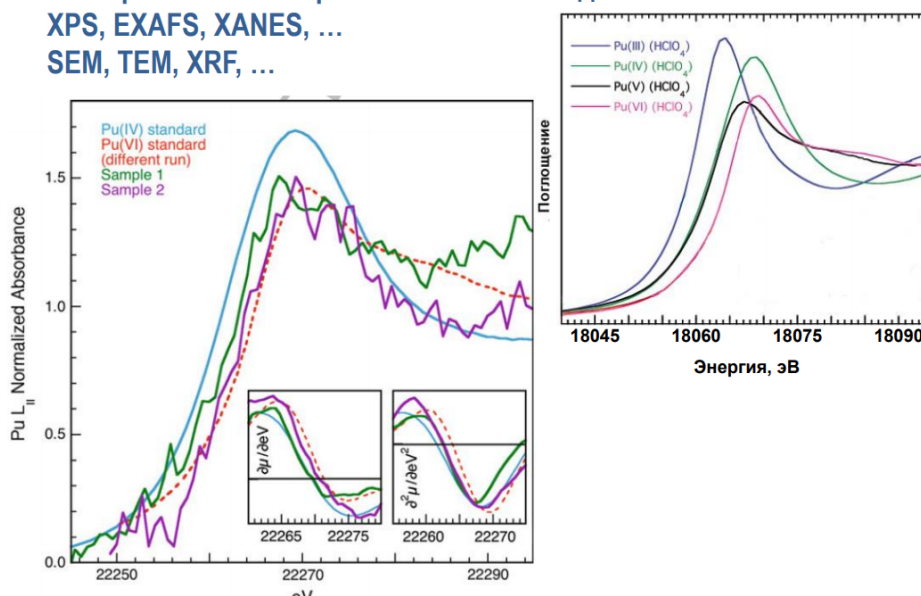


Рис. 13. 4. Определение физико-химических форм плутония.

Как определить не просто общее содержание элемента в системе, а как распределен тот или иной элемент (локальный анализ), в какой химической форме находится элемент?

Таблица 13. 2. Определение физико-химических форм радионуклидов с помощью различных методов.

		Испускаемые частицы или кванты		
		Фотоны	Электроны	Ионы
Налетающие частицы или кванты	Фотоны	Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия (РФС) – элементные карты. Рентгеновская спектрометрия поглощения (XANEX + EXAFS) – химическое состояние в объеме	Рентгеновская фотоэлектронная спектрометрия (РФЭС), Оже-спектрометрия – химическое состояние элементов до 5-10 нм в глубь	Лазерная абляция – элементные карты, анализ по глубине
	Электроны	Рентгеновский микроанализ с дисперсией по энергии (ЭДС) или с дисперсией по длине волны (ВДС) – распределение основных элементов (элементные карты)	Сканирующая (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) – морфология поверхности. Спектрометрия характеристических потерь электронов (EELS) – химическое состояние элементов	Электронная абляция – элементные карты, анализ по глубине
	Ионы	Индукцированное заряженными частицами испускание рентгеновских квантов (PIXE) – распределение основных элементов (элементные карты)	Оже-спектрометрия с ионным возбуждением – химическое состояние элементов на поверхности	Масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС) – элементные карты. Резерфордское обратное рассеяние (ROR) – профили по глубине

Синхротронное излучение

СИ представляет из себя монохроматическое рентгеновское излучение с высокой яркостью, благодаря чему может быть использовано в различных целях, таких как: рентгеновская дифракция, микроанализ, методы рентгеновского поглощения, методы резонансной спектроскопии. Синхротронное излучение – потоки фотонов в широком диапазоне энергий, порождаемые заряженными частицами (электронами или позитронами), движущимися по искривлённой траектории в постоянном магнитном поле со скоростью, близкой к скорости света. Обычно в качестве источника СИ используют ускорители элементарных частиц, работающие в стационарном режиме накопительного кольца.

На Рис. 13.5 представлено типичное значение яркости получаемого синхротронного излучения в зависимости от его энергии. Стоит отметить, что это достаточно устаревшая картинка, поскольку в настоящее время интенсивность излучения, полученного на синхротронах, в среднем составляет $10^{30} \frac{\text{фотонов}}{\text{см}^2 \cdot \text{рад}}$. Подобное значение яркости несравнимо с интенсивностью излучения рентгеновской трубки (Рис. 13.5).

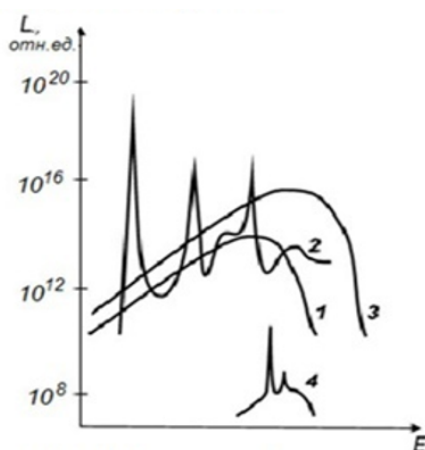


Рис. 13.5 Яркость спектров синхротронного излучения из разных источников в сравнении со спектром рентгеновской трубки: 1-поворотный магнет, 2-ондулятор, 3-виглер, 4-рентгеновская трубка.

Монохроматическое рентгеновское излучение может взаимодействовать с веществом в результате нескольких конкурирующих между собой процессов, на каждом из которых основан определённый метод исследования. Например, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии основан на измерении энергии вылетающих фотоэлектронов, образовавшихся в результате фотоэффекта. Данный метод позволяет определить элементный состав, а также химическое состояние элементов (валентность/степень окисления). Но стоит помнить, что рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия позволяет исследовать только поверхность пробы. Можно привести

множество других примеров: метод рентгеновской спектроскопии поглощения основан на измерении поглощения рентгеновского излучения пробой, метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии – на измерении флуоресценции, метод малоуглового рентгеновского рассеяния – на измерении малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и др.

Типичная схема синхротрона приведена на Рис. 13.6. Синхротронное излучение “собирается” по касательной к направлению вектора линейной скорости частиц.



Рис. 13.6 Схема синхротрона.

Немного поговорим о методе рентгеновской спектроскопии поглощения (XAFS) (Рис. 13 7). Основа данного метода заключается в следующем: при облучении рентгеновским излучением образца образуется фотоэлектрон, который, как и любая частица, проявляет двойственное корпускулярно-волновое поведение, в результате чего он способен рассеиваться на соседних атомах. При увеличении энергии рентгеновского излучения коэффициент ослабления уменьшается, поскольку уменьшается вероятность взаимодействия излучения с веществом. Однако на зависимости коэффициента ослабления от энергии можно наблюдать несколько характерных “ступенек”, которые соответствуют краям ионизации электронных оболочек, а значит являются элемент-специфичными.

На Рис. 13 7 представлен пример получаемого спектра. На нём виден так называемый край поглощения, который соответствует ионизации атома вследствие фотоэффекта. Дальнейшее многократное рассеяние “выбитого” электрона на соседних атомах (вплоть до второй или третьей координационной сферы) может быть зафиксировано в виде осцилляций (Рис. 13 7). В результате по положению пика края поглощения можно судить об элементном составе, а также о степенях окисления (XANES “метод отпечатков пальцев”) присутствующих элементов (в зависимости от степени окисления пик будет немного смещаться по энергии). Из структуры протяжённой области осцилляций можно извлечь информацию о ближайшем атомном окружении (EXAFS) (координационные числа, расстояние до ближайших соседей, факторы Дебая).

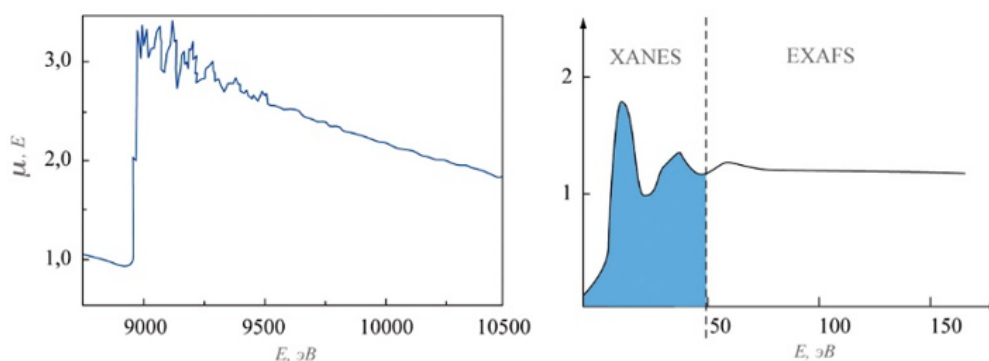


Рис. 13.7 Спектр рентгеновской спектроскопии поглощения (XAFS).

Про экспериментальное описание спектра можно подробно прочитать отдельно. Здесь же отметим, что важно быть хорошим химиком: уметь выбирать из большого количества потенциальных структурных моделей правильные, исходя из химических знаний. Это позволит при анализе зафиксировать некоторые параметры (например, координационное число).

К достоинствам XAFS относится:

- Относительная дешевизна по сравнению с другими синхротронными методами;
- Простота сбора экспериментальных данных;
- Универсальность, гибкость за счёт возможности выбора наиболее подходящей схемы регистрации;
- Применимость к образцам, находящимся в различном состоянии (газы, жидкости, твёрдые тела, порошки, расплава, растворы).

К недостаткам:

- Необходимость синхротронного излучения;
- Ограниченный объём получаемой структурной информации;
- Неоднозначность интерпретации результатов для сложных систем.

Не стоит забывать, что огромным достоинством всех синхротронных методов исследования является то, что они носят неdestructивный характер и могут проводиться в любых условиях.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
Л Е К Ц И И У Ч Е Н Ы Х М Г У

