



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені В.Н. Каразіна  
Кафедра прикладної хімії

# Основи радіохімії та радіоекології

## Теми 8, 9

доц. А.П. Краснопорова

2023

# **ТЕМА 8**

**Особливості поведінки  
радіоактивних речовин в  
ультрарозбавлених розчинах**

# Особливості поведінки радіоактивних речовин в ультрарозбавлених розчинах

Радіоактивні елементи в природі, крім урану і торію, зустрічаються як продукти їх розпаду і концентрація їх надзвичайно мала і не перевищує рівноважну. Так на 1г урану приходитьсья (в г):

$${}_{84}^{218}Po - 8.2 \cdot 10^{-11}$$

$${}_{86}^{222}Rn - 2.4 \cdot 10^{-12}$$

$${}_{88}^{226}Ra - 3.5 \cdot 10^{-7}$$

$${}_{89}^{227}Ac - 4.8 \cdot 10^{-9}$$

Радіоактивні елементи, які одержують в результаті ядерних реакцій, також знаходяться в надзвичайно малих кількостях. При опроміненні повільними нейтронами в ядерному реакторі 1 г мішені потоком нейтронів  $10^{12}$  н/с на 1 см<sup>2</sup> протягом і доби одержується в г:

$${}_{15}^{32}P - 6.0 \cdot 10^{-9}$$

$${}_{16}^{32}S - 4.0 \cdot 10^{-9}$$

## Особливості поведінки радіоактивних речовин в ультрарозбавлених розчинах

Поведінка радіонуклідів, можливості їх концентрування та виділення з ультрарозбавлених систем, міграція в природі, зокрема в гідросфері та біосфері Землі, повністю залежать від їхнього стану в розчині.

Під станом радіоактивного елемента у розчині сучасна радіохімія розуміє всю сукупність форм, утворених даним елементом у розчині.

Такими формами можуть бути прості та комплексні іони, молекули, різного роду сольвати, подвійні та змішані комплекси, моно- та поліядерні продукти гідролізу і т.д.

При малих концентраціях, у яких знаходяться радіоактивні елементи в розчинах ( $10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup> і нижче), важливу роль відіграють процеси колоїдоутворення та адсорбції.

При неправильній роботі можна втратити весь радіонуклід через адсорбцію на стінках посуду, фільтрах або забрудненнях, які завжди є в розчині.

Утворення колоїдів не дозволяє отримати відтворюваних результатів.

## Утворення колоїдів

Радіоактивні елементи в залежності від ступеня дисперсності можуть перебувати в рідкій фазі у вигляді іонів, молекул (Істинні розчини) або колоїдному стані.

Істинні розчини, розмір частинок менше  $10^{-9}$  нм.

Колоїди, утворені радіоактивними речовинами, можуть бути двох типів – істинні колоїди і псевдоколоїди.

Істинні колоїди – це колоїди, частинки яких утворені безпосередньо з важкорозчинної, але присутньої в дуже малій кількості радіоактивної речовини.

Розмір колоїдних частинок  $> 1$  нм.

## Псевдорадіоколоїди

Псевдоколоїди утворюються в результаті адсорбції радіоелементів на різних твердих домішках (пилинки, частинки кремнезему, гідроксиду алюмінію), які можуть знаходитися в розчині.

Ступінь дисперсності псевдорадіоколоїдів значно нижчий, ніж істинних радіоактивних колоїдів.

Якщо істинні радіоколоїди характеризуються розміром частинок  $> 1$  нм, то розміри частинок псевдоколоїдів становлять десятки та сотні нм і визначаються ступенем дисперсності частинок забруднень.

# Чинники, що впливають на процеси колоїдоутворення

Процеси утворення радіоколоїдів залежать:

1. Від хімічної природи радіоактивного елемента.

Найлегше в колоїдний стан переходять елементи III-IV групи (цирконій, ніобій, гафній).

Для лужних металів найбільш характерний іонний стан.

Лужноземельні елементи у псевдоколоїдний стан переходять при рН9 і більше

2. Від складу рідкої фази: природи розчинника, рН розчину, природи та концентрації присутніх в розчині сторонніх електролітів або частинок забруднень.

3. На процес колоїдоутворення впливає термін зберігання (вік розчину).

Так як колоїди являються нерівноважними системами, протягом часу може змінитися заряд колоїдних частинок та ступінь їхньої дисперсності.

Може зрости кількість завислих забруднень. Наприклад, за рахунок вилуговування крем'яної кислоти зі скла.

## **Усунення умов утворення колоїдів**

**У радіохімічних дослідженнях наявність колоїдного стану радіоактивних елементів дуже небажана.**

**Відомо кілька прийомів переведення радіоактивної речовини з колоїдної в іонний або молекулярний стан.**

- 1. Очищення розчинника,**
- 2. Збільшення кислотності (зниження рН),**
- 3. Додавання комплексоутворюючих агентів, що утримують носії,**
- 4. Забезпечення умов зберігання, що перешкоджають утворенню радіоколоїдів.**



# Адсорбція

Адсорбцією називається концентрування речовини з об'єму фаз на межі розподілу між ними.

Радіоактивні елементи, перебуваючи в розчині в мікроконцентраціях, можуть бути втрачені в процесі роботи з ними внаслідок адсорбції на стінках посудин, забрудненнях, на фільтрах і т.д.

Адсорбція може бути вкрай небажаним явищем при радіохімічних дослідженнях.

Адсорбція радіоактивних речовин залежить від рН розчину, сторонніх електролітів, оскільки від цих факторів залежить стан радіонукліду в розчині.

У той же час адсорбційні методи широко використовуються для виділення, розділення і концентрування радіонуклідів з розчинів.

# **ТЕМА 9**

**Методи виділення, розділу та  
концентрування радіоактивних  
ізоотопів**

## **ВИДІЛЕННЯ, РОЗДІЛ І КОНЦЕНТРУВАННЯ РАДІОАКТИВНИХ ІЗОТОПІВ**

**Радіоактивний ізотоп, що одержують тим чи іншим способом, як правило, знаходиться в суміші з іншими елементами.**

**Терміни «виділення», «розділ» та «концентрування» відображають різні аспекти одного й того ж завдання – отримати радіонукліди в радіохімічно чистому стані.**

**У той самий час кожен термін має своє смислове навантаження.**

# ВИДІЛЕННЯ, РОЗДІЛ І КОНЦЕНТРУВАННЯ РАДІОАКТИВНИХ ІЗОТОПІВ

1. «Виділення» (відділення) радіоактивного ізотопу та очищення його від домішок часто необхідні, коли використовується ізотоп, отриманий опроміненням мішені або в результаті розпаду.

Наприклад, в результаті ядерних реакцій  $(n, \alpha)$ ,  $(p, n)$  завжди виникає необхідність відокремлення радіоактивної речовини від мішені.

2. З «розділом» радіоактивних ізотопів доводиться стикатися при вилученні їх із суміші ізотопів, що утворюються в результаті реакції поділу ядер урану або, коли в результаті ядерної реакції утворюється кілька різних ізотопів, при виконанні радіохімічного аналізу природних об'єктів на вміси радіоактивних ізотопів.

3. Часто операції виділення (відділення) і розділу поєднують із концентруванням, тобто отримують речовини з питомою активністю більшою, ніж вихідна. Наприклад, при аналізі природних об'єктів вміст радіоактивних ізотопів, таких як  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$  обов'язковим етапом є концентрування радіонуклідів.

# МЕТОДИ ВИДІЛЕННЯ, РОЗДІЛУ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ РАДІОАКТИВНИХ ІЗОТОПІВ

Основними методами виділення, розділу та концентрування радіоактивних ізотопів є:

- співосадження;
- екстракція;
- хроматографія;
- електрохімічне виділення;
- метод Сцилларда-Чалмерса;
- інші методи (метод відгонки та вилуговування).

**СПІВОСАДЖЕННЯ**

# СПІВОСАДЖЕННЯ

**Співосадженням називається процес, в якому мікрокомпонент захоплюється з розчину макрокомпонентом, що осаджується.**

**Співосадження може здійснюватися двома шляхами – спільною кристалізацією (сокристалізацією) мікрокомпоненту з макрокомпонентом або адсорбцією (адсорбційним співосадженням) мікрокомпоненту на поверхні осаду-носія.**

## Носії

Радіоактивні елементи, які знаходяться в розчині в субмікротількох, при дії різних осаджувачів не можуть утворювати самостійної твердої фази.

Це пов'язано з тим, що при дуже малих концентраціях не досягається добуток розчинності їх важкорозчинних сполук.

Тому для виділення цих елементів методом співосадження використовують різні носії, які утворюють тверду фазу та захоплюють в осад мікрокомпонент.

За механізмом дії носії поділяються на: ізотопні, специфічні та неспецифічні.



# Співосадження з ізотопними носіями

Ізотопний носій – це сполука, що містить нерадіоактивний ізотоп радіоактивного досліджуваного елемента.

Хімічний склад цієї сполуки тотожний хімічному складу радіоактивного мікрокомпоненту.

Наприклад, при виділенні  $^{32}\text{P}$ , отриманого в реакції:



ізотопним носієм служить фосфор у вигляді фосфатів.

До характерних особливостей процесів співосадження з ізотопними носіями належать:

1. Вибірковість щодо даного елемента;
2. Незалежність процесів співосадження від концентрації радіоактивного елемента;
3. Неможливість відокремлення радіоактивного ізотопу від носія.

Застосування таких носіїв дозволяє досить легко і повно виділити ізотоп із суміші інших елементів, однак одержання ізотопу в чистому вигляді без носія при цьому методі неможливе.

# Співосадження зі специфічними носіями

Специфічний носій (ізоморфний) – це сполука елемента-аналогу, яка здатна спільно кристалізуватися з ізотопом, що виділяється.

Наприклад:  $^{90}\text{Sr}$ , продукт поділу  $^{235}\text{U}$  виділяють шляхом осадження іонів  $^{90}\text{Sr}$  з додаванням в якості носія  $\text{BaCl}_2$ .

Принциповою основою дії специфічних носіїв є процес ізоморфної сокристалізації. Ізоморфізм – це здатність елементів замінювати один одного в кристалічній решітці за умови близькості розмірів та характеру хімічного зв'язку.

На відміну від процесів співосадження з ізотопними носіями при ізоморфній кристалізації ми маємо справу з різними елементами.

Можливість відокремлення радіоактивного елемента від носія, заснована на відмінності їх властивостей.

До характерних особливостей процесу співосадження зі специфічним носієм відносяться:

1. Вибірковість по відношенню до радіоактивного елемента;
2. Відсутність нижньої межі змішуваності, тобто концентрація елемента, що співосаджується, може бути як дуже мала;
3. Залежність ступеня переходу радіоактивного елемента у тверду фазу від умов утворення твердої фази.

# **Механізм співосадження зі специфічними носіями**

**Процеси співосадження зі специфічними носіями ґрунтуються на явищі первинної обмінної адсорбції.**

**Первинна іонообмінна адсорбція – це адсорбція мікрокомпонента у поверхневому шарі кристалу.**

**Нагадаємо, що Адсорбцією називається концентрування речовини з об'єму фаз на межі розподілу між ними.**

**За механізмом первинної іонообмінної адсорбції з розчину можуть адсорбуватися ті радіоактивні елементи, які здатні входити в кристалічну решітку адсорбенту.**

**Співосадження зі специфічним носієм використовується як для виділення мікрокомпонента, так і подальшого розділення.**

**Таке розділення радіоактивного елемента та носія може бути здійснено за допомогою дробової кристалізації, яка вперше була здійснена подружжям Кюрі для відокремлення радію від барію.**

# Кількісна теорія ізоморфного співосадження. Закон Хлопіна

У 1924р. В. Г. Хлопіним був сформульований закон:

Якщо дві речовини ізоморфні і концентрація однієї з них в аналізованій системі мала, то розподіл мікрокомпоненту між кристалічною фазою і розчином при постійних температурі і тиску характеризується постійною величиною  $K_d$  і не залежить від кількісного співвідношення фаз.

$$K_d = \frac{C_{solid}}{C_{liquid}}$$

$K_d$  – константа Хлопіна або коефіцієнт розподілу;

$C_{solid}$  і  $C_{liquid}$  – концентрація мікрокомпонента у твердій та рідкій фазах відповідно.

## Рівняння Гендерсона-Кречека

Замість коефіцієнта розподілу  $K_d$ , для опису розподілу мікрокомпоненту між твердою та рідкою фазами, користуються величиною коефіцієнта співкристалізації  $D$ , (рівняння Гендерсона-Кречека):

$$D = \frac{x(y_0 - y)}{y(x_0 - x)}$$

де  $x_0$  і  $y_0$  – загальний вміс мікро- та макрокомпонента в системі

$x$  і  $y$  – вміс мікро- і макрокомпонента в кристалі;

$(y_0 - y)$  – вміс макрокомпоненту у розчині;

$(x_0 - x)$  – вміс мікрокомпоненту у розчині.

Наведені закономірності дотримуються при умові термодінамічної рівноваги між усією масою кристалів та розчином.

## Рівняння Дернера- Хоскінса

Якщо кристалізація відбувається не в рівноважних умовах (при слабкому пересиченні), то процес співосадження підпорядковується логарифмічному закону Дернера-Хоскінса:

$$\ln \frac{x_o}{x_o - x} = \lambda \ln \frac{y_o}{y_o - y}$$

де  $\lambda$  – коефіцієнт кристалізації,  $x_o$  – загальний вміст мікрокомпоненту в системі до кристалізації;  $y_o$  – зміст макрокомпоненту в системі до кристалізації;  $x$  і  $y$  – вміст мікро та макрокомпоненту в кристалі.

Якщо  $\lambda > 1$  мікрокомпонент переходить у тверду фазу, при  $\lambda < 1$  – збагачення осаду не спостерігається.

Логарифмічний закон реалізується у системі без перемішування при повільному знятті пересичення.

# Співосадження з неспецифічними носіями (адсорбційне співосадження)

Неспецифічний (інертний) носій – це нерадіоактивна речовина, склад та властивості якої відмінні від складу та властивостей елемента, що виділяється.

Як Неспецифічні носії, в основному , використовуються важкорозчинні сполуки: іонні кристали, гідроксиди важких металів, сульфід.

Особливо високу адсорбуючу здатність мають речовини, що дають об'ємні осади.

Наприклад:  $MnO(OH)$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$  у процесі осадження дають об'ємні осади.

При осажденні з неспецифічними носіями важливим є мала концентрація і великий заряд іона, що сорбується.

## **Механізм співсадження з неспецифічними носіями. Вторинна обмінна адсорбція**

Процеси співсадження з неспецифічними носіями ґрунтуються на явищі вторинної обмінної адсорбції.

Вторинна обмінна адсорбція є результатом обміну іонів у зовнішній обкладці подвійного електричного шару, що виникає на межі розділу фаз, на однойменно заряджені іони, що знаходяться в розчині.

У процесі вторинної обмінної адсорбції можуть брати участь усі іони, що знаходяться в розчині зі знаком заряду, протилежним знаку заряду поверхні кристала (тобто, однаковим з іонами, що знаходяться у зовнішній обкладці подвійного електричного шару).

Заряд осаду визначається іонами, що є в розчині в надлишку.

При позитивному заряді поверхні осаду легко адсорбуються негативні іони.

При негативному заряді поверхні легко адсорбуються позитивні іони.



## **Правило Хана для співосадження з неспецифічними носіями**

Для вторинної обмінної адсорбції сформульовано правило Хана:

Адсорбція іону з розчину осадом значна, якщо поверхня осаду має протилежний заряд іону, що сорбується і сполука, яка утворилася в результаті адсорбції, малорозчинна або слабо дисоційована в даному розчиннику.

Якщо осад неспецифічного носія знаходиться у його насиченому розчині, що містить іони радіоактивного елемента, то в утворенні зовнішньої обкладки подвійного шару беруть участь і ці іони.

Наприклад:  $\text{Th}^{+4}$  адсорбується на кристалах  $\text{BaSO}_4$  за механізмом вторинної адсорбції.

# Співосадження з неспецифічними носіями

Внутрішня обкладка

Зовнішня обкладка



Кристали  $\text{BaSO}_4$



Насичений розчин  $\text{BaSO}_4$ , який містить мікрокількості  $^{234}\text{Th}^{4+}$

## Коефіцієнт адсорбційного співосадження

Важливою характеристикою адсорбційного осадження є коефіцієнт розподілу  $K_d$ , що дорівнює відношенню рівноважних концентрацій досліджуваного елемента в осаді  $C_{solid}$  та в розчині  $C_{liquid}$ :

$$K_d = \frac{C_{solid}}{C_{liquid}}$$

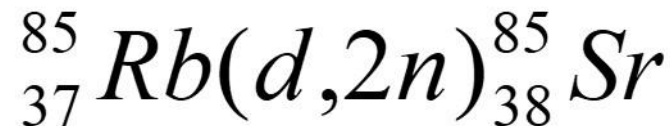
У радіохімії для визначення  $K_d$  замість концентрацій використовують питомі радіоактивності іона, що обмінюється, в твердій і рідкій фазах:

$$K_d = \frac{I_o - I_p}{I_p} \cdot \frac{V}{m}$$

де  $I_o$  и  $I_p$  – початкова та рівноважна питома радіоактивність розчину;  $V$  – загальний об'єм вихідного розчину;  $m$  – маса сорбента.

## Застосування співосадження з неспецифічними носіями

Співосадження з інертним носієм використовується для отримання радіоактивних ізотопів без носія з високою питомою активністю. Наприклад,  $^{85}_{38}\text{Sr}$  отримують опроміненням дейтронами хлориду рубідію:



Для відокремлення  $^{85}_{38}\text{Sr}$  від мішені (хлориду рубідія) його співосаджують з осадом  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , що утворюється. Після відділення стронцію від заліза одержують розчин стронцію з високою питомою активністю без носія.

# ЕКСТРАКЦІЯ

# Екстракція

**Екстракція (лат. extractio - витяг) – переведення одного або декількох компонентів з однієї фази в іншу фазу, що контактує з нею.**

**Залежно від агрегатного стану контактуючих фаз виділяють кілька варіантів екстракції.**

**Найбільш поширеними варіантами екстракції є рідина – рідинна та як її варіант «сорбційна» (твердофазна екстракція – вилучення сполук в органічний розчинник, іммобілізований у твердий сорбент).**

**Однією з рідких фаз зазвичай є вода, другий – органічний розчинник.**

# Екстракція

**Виконання екстракційного розподілу і концентрування зазвичай не вимагає складного і коштовного обладнання.**

**В лабораторії це частіше за все ділільна лійка (рис. 1).**



# Екстракція (терміни)

**1. ЕКСТРАКЦІЙНА СИСТЕМА** – дві контактуючі рідкі фази та компонент, який розподіляється між ними.

Однією з фаз в екстракційних системах являється **ВОДА** або **ВОДНИЙ** розчин, який містить речовину, що виділяється.

**ЕКСТРАГЕНТ** Дріdkою фазою в екстракційних системах являється органічна сполука, за участю якої здійснюється екстракція.

Ця речовина називається **ЕКСТРАГЕНТОМ**. Екстрагентами служать органічні кислоти, спирти, ефіри, кетони, аміни та інш.

**2. ЕКСТРАКТ і РАФІНАТ** – відповідно органічна і водна фази після екстракції.

**3. Розріджувач** – органічна рідка речовина, яка не змішується з водою, є розчинником екстрагента. Наприклад – керосин, ксилол, уайт-спирит та інш. Завдяки використанню розріджувача можна використовувати тверді екстрагенти або покращити фізичні характеристики рідких екстрагентів (в'язкість, густина).



# Стадії екстракції

**Екстракція включає декілька стадій:**

- 1. Стадію змішування вихідного розчину з екстрагентом;**
- 2. Стадію механічного розподілу (розшаровування) двох фаз, що утворюються – екстракту, збагаченого видобутим компонентом, і залишку вихідного водного розчину (рафінату);**
- 3. Видалення екстрагента з обох фаз та його регенерацію з метою повторного використання.**

# 1. Умови здійснення екстракції

Для успішного провєлення екстракції необхідно дотримуватися ряду Умов.

1. Однією з умов проведення екстракції є нейтралізація заряду.

Присутні в розчині іони металу необхідно перевести в незаряджений комплекс або іонний асоціат з відповідним іоном протилежного заряду.

2. Вилучення металу в органічну фазу можливе лише в тому випадку, якщо розчинність сполук цього металу в органічному розчиннику вища, ніж у воді. Тобто, чим більше енергія сольватації і менше енергія гідратації, тим вище ступінь вилучення.

3. Для того, щоб сполука була добре розчинна в органічному розчиннику, необхідно забезпечити її гідрофобність.

## **2. Умови здійснення екстракції**

**4. Для кращого розділення фаз після їх перемішування необхідно, щоб екстрагент відрізнявся від водної фази за густиною і мав низьку в'язкість. Цей фактор має дуже важливе значення для забезпечення високої швидкості масообміну.**

**5. З метою безпеки ЕКСТРАГЕНТ повинен бути відносно малолетучим, важкозаймистим і нетоксичним.**

**6. Розріджувачі повинні мати низьку густину і в'язкість.**

**Додатковими умовами є низька вартість розріджувача та безпека роботи з ним щодо займистості та токсичних властивостей.**

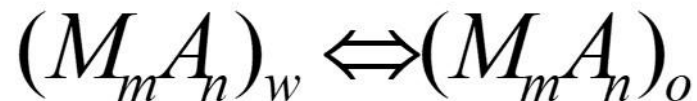
# Механізм екстракції.

## 1. Фізична екстракція.

Усі екстракційні системи можна поділити на дві групи:  
**ФІЗИЧНА ТА ХІМІЧНА ЕКСТРАКЦІЯ.**

У першій групі екстракційних систем характер взаємодії розподільних речовин з екстрагентом визначається головним чином силами Ван-дер-Ваальса (або слабкої донорно-акцепторної) міжмолекулярної взаємодії. Це так звана фізична екстракція.

Склад екстрагованої речовини при переході з водної фази (в) до органічної (о) не змінюється:



Механізм фізичного розподілу лежить в основі отримання таких важливих продуктів поділу, як йод (у формі молекулярного йоду), рутеній і осмій (у формі летючих тетраоксидів).

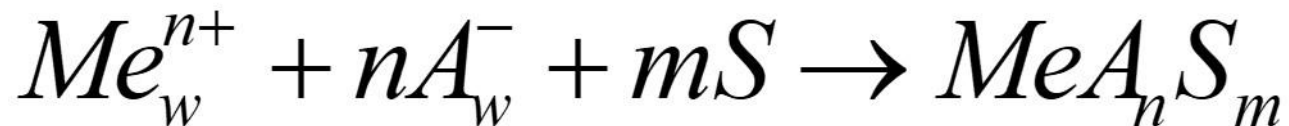
# Механізм екстракції.

## 2. Хімічна екстракція

У другій групі екстракційних систем переважає хімічна взаємодія речовин, що екстрагуються, з екстрагентом.

Такі екстракційні процеси виражаються за допомогою хімічних рівнянь, що підпорядковуються закону діючих мас.

У найпростішому випадку реакцію екстракції можна записати у вигляді рівняння:



mS – екстрагент

## **Класифікація екстрагентів при хімічній екстракції**

**За механізмом взаємодії при хімічній екстракції екстрагенти можна поділити на дві групи: нейтральні екстрагенти та рідкі іонообмінники:**

**1. Нейтральні екстрагенти: це органічні речовини, молекули яких здатні до утворення з іоном, що екстрагується, координаційних зв'язків (донорно-акцепторного типу), більш міцних, ніж зв'язки з молекулами води.**

**2. Друга група – рідкі іонообмінники: органічні кислоти та їх солі або органічні основи та їх солі, здатні при контакті з водним розчином до обміну органічного катіону або аніону, що входить до складу екстрагента, на однойменний іон, що знаходиться в розчині.**

**Кислі та основні екстрагенти застосовують у вигляді розчинів у розріджувачах (хлороформ, ксилол, чотирихлористий вуглець, гексан та ін).**

# 1. Нейтральні екстрагенти

Як нейтральні екстрагенти зазвичай використовують ефіри, спирти, фосфорорганічні сполуки (трибутилфосфат), що мають високу сольватуючу здатність по відношенню до неорганічних речовин. Такий механізм екстракції називається сольватним.

Сольватний механізм екстракції приведено нижче



Літерами  $M$  і  $A$  позначені відповідно катіон і аніон речовини, що екстрагуються  $M_m A_n$ , символом  $Sol$  – молекула органічного екстрагента, індекси  $(w)$  і  $(o)$  відносяться до водної та органічної фаз відповідно.

# Екстракція трибутилфосфатів

Трибутилфосфат – бутіловий ефір фосфорної кислоти  $(C_4H_9O)_3P=O$ ), має високу селективність стосовно багатозарядних катіонів типу  $Me^{4+}$  та оксикатіонів  $MeO_2^{2+}$ , меншу – до  $Me^{3+}$  та практично не екстрагують катіони  $Me^{2+}$  і  $Me^{+}$ .





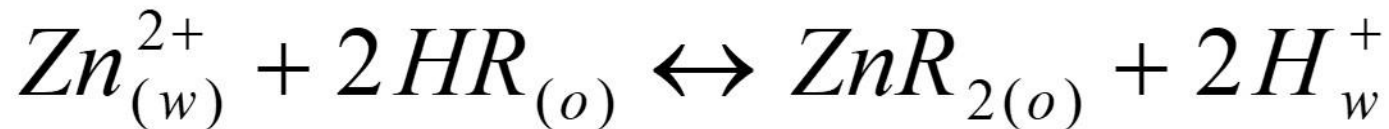
## 2. Екстракція рідкими катіонами

Поряд з нейтральними екстрагентами широкого поширення набули КИСЛІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ (рідкі катіоніти).

Як кислі екстрагенти використовуються органічні кислоти, які можна розділити на дві групи.

2.1. До першої групи належать органічні карбонові, нафтонові кислоти, феноли та фосфорорганічні кислоти, що утворюють з катіонами сполуки з іонним зв'язком.

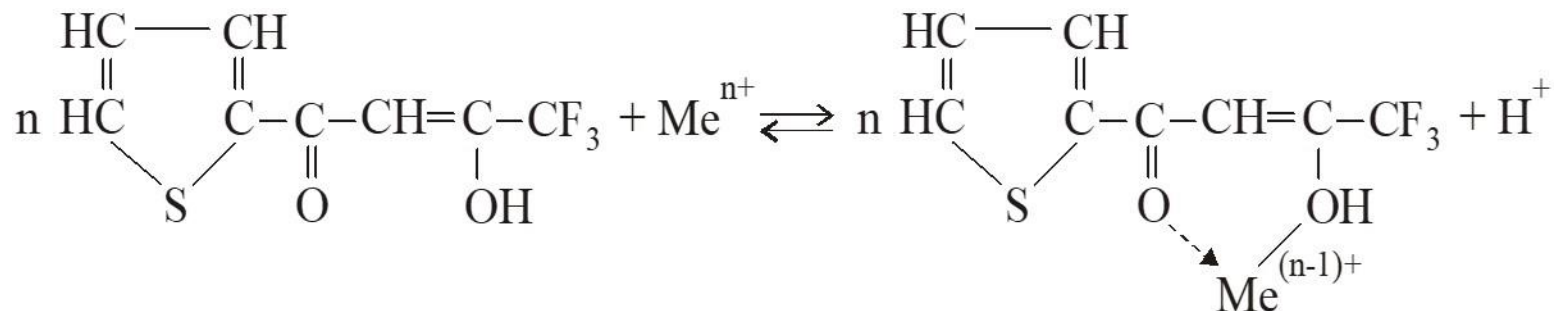
Наприклад, за механізмом міжфазного іонного обміну цинк екстрагується органічною кислотою:



## 2. Екстракція рідкими катіонами

2.2. До другої групи рідких катіонів відносяться двоосновні органічні кислоти, які містять крім кислотної функціональної групи ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $>\text{NOH}$ ) ще одну функціональну групу ( $>\text{C}=\text{O}$ ,  $>\text{S}$ ,  $\geq\text{N}$ ), що утворює координаційний зв'язок з катіоном екстрагованого металу з утворенням внутрішньокмплесних сполук (хелатів). Прикладом екстракції кислим екстрагентом може бути екстракція внутрішньокмплесних сполук хелатоутворюючими екстрагентами (ацетилацетоном, теноїлтрифторацетоном, дитизоном, 8-оксихіноліном), які не належать до класу кислот, але виявляють в одній з таутомерних форм кислотні властивості.

Наприклад, для відокремлення  $^{90}\text{Y}$  от  $^{90}\text{Sr}$  застосовують теноїлтрифторацетон (ТТА):

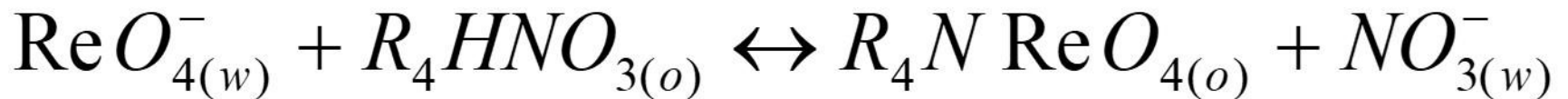


### 3. Екстракція органічними основами та їх солями (екстракція рідкими аніонітами)

Як основні екстрагенти (рідкі аніоніти) використовуються четвертинні амоніні основи або їх солі.

Причиною основності амінів та їхньої екстракційної здатності є наявність неподіленої пари електронів у зовнішній оболонці атома азоту.

Екстракція аніонів четвертинними амонієвими основами протікає за механізмом іонного обміну:



## Кількісні характеристики екстракції

Більшість реакцій екстракції є оборотними, тому до екстракційних процесів можна застосувати закон діючих мас.

Константу рівноваги реакції екстракції в даному випадку називають константою екстракції:

$$K = \frac{[MeA_nS_m]_o}{[Me][A]^n[S]^m} \cdot \frac{\gamma_o}{\gamma_{\pm}^{n+1} \gamma_s^m}$$

Кількісно екстракція характеризується константою розподілу –  $D_d$ .

При рівновазі константа розподілу визначається:

$$D_d = \frac{a_o}{a_w} = \frac{c_o \gamma_o}{c_w \gamma_w}$$

де  $a_o$  і  $a_w$  – термодинамічні активності розчиненої речовини в органічній та водній фазах;  $c_o$  и  $c_w$  – її молярні (моляльні) концентрації.

## Коефіцієнт розподілу $K_d$ екстракції

Коефіцієнт розподілу  $K_d$  характеризує розподіл речовини між двома фазами і являє собою відношення концентрації речовини, що розподіляється, в органічній і водній фазах відповідно:

$$K_d = \frac{C_o}{C_w},$$

Концентрація радіоактивного елемента в органічній та водній фазах пропорційні об'ємним питомим радіоактивностям елемента у водній та органічній фазах:

$$I_{\text{пит.орг.}} = \frac{I_o - I_w}{V} \quad I_{\text{пит.водн.}} = \frac{I_v}{V_v} \quad K_d = \frac{I_{\text{пит.орг.}}}{I_{\text{пит.водн.}}}$$

# ХРОМАТОГРАФІЯ

# Відкриття та виїначенняхроматографії

Поряд з методами співосадження та екстракції дуже плідними в радіохімії виявилися методи хроматографії.

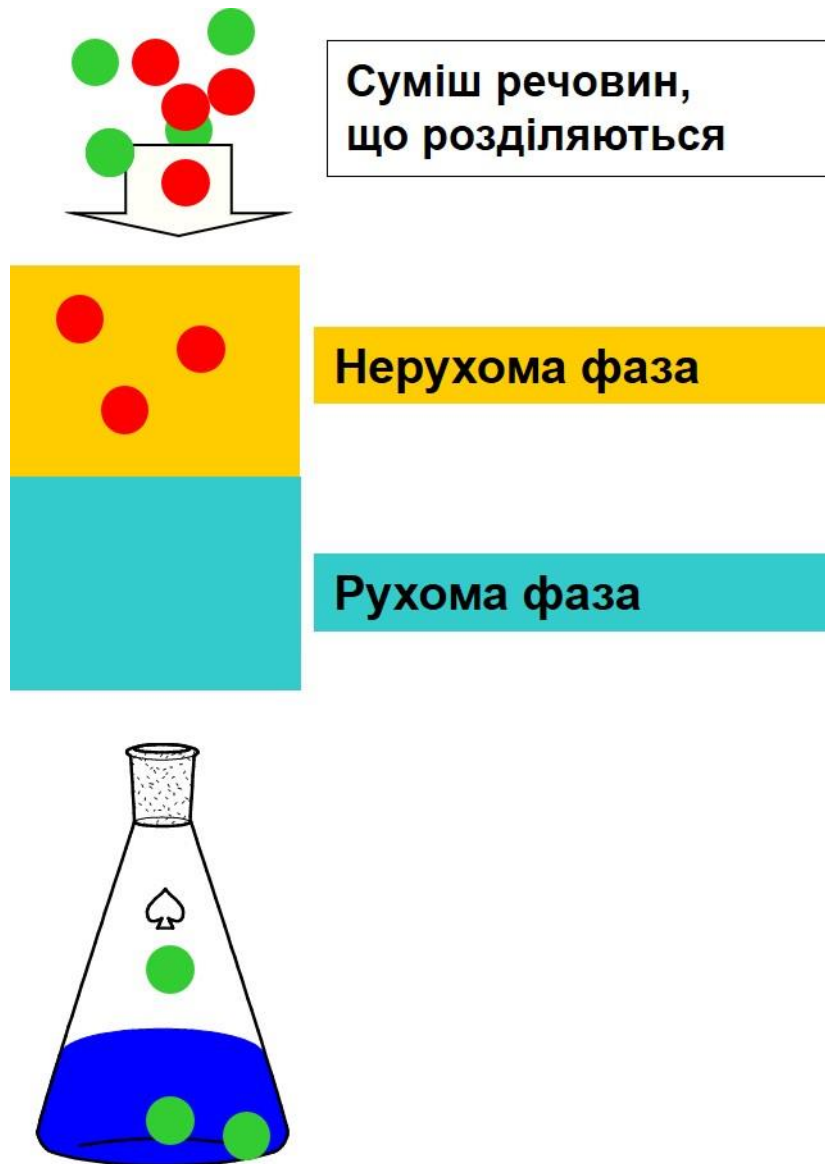
Саме за допомогою хроматографії стало можливим виділення трансплутонієвих елементів (фермія, менделєєвія та ін.).

Вперше термін "хроматографія" був використаний у 1900 р. російським ботаніком Михайлом Семеновичем Цвєтом для опису розробленого ним методу розділення на папері компонентів хлорофілу. Відкриття Цвєта настільки значимі для всіх природничих наук, що Федерація європейських хімічних товариств внесла ім'я Цвєта у число 100 видатних хіміків минулого.

Хроматографією називається – розділення сумішей газів, парів, рідин або розчинених речовин у динамічних умовах.

Компоненти суміші, що розділяється, розподіляються між двома фазами, одна з яких нерухома і має велику поверхню (так званий сорбент), друга фаза рухома і являє собою потік рідини або газу, що знаходиться в контакті з нерухомим шаром.

# Принцип хроматографічного поділу речовин



Характерною особливістю всіх видів хроматсорбції є багаторазовість повторення елементарних актів, наприклад: сорбції-десорбції.

Залежно від механізму елементарного акта, агрегатного стану систем, у яких проводиться розділення і за способом здійснення процесу, хроматографічні методи розрізняють за такими ознаками:



# Класифікація методів хроматографії

## 1. За типом агрегатного стану рухомої фази

- газова хроматографія (ГХ)
- рідинна хроматографія (РХ)

## 2. За механізмами розподілу

- іонообмінна
- осадова
- розподільна
- адсорбційна (іонна чи молекулярна)

## 3. За способом здійснення процесу

- колонкова
- капілярна
- площинна (тонкошарова та паперова)

# 1. Онообмінна хроматографія

Найбільшого поширення для розділення та концентрування радіоактивних елементів набули методи іонообмінної, розподільної та осадової хроматографії.

Механізм елементарного акту іонообмінної хроматографії є гетерогенний оборотний стехіометричний обмін між іонами в розчині і нерухомими іонами, що знаходяться в твердій фазі.

При іонообмінній хроматографії сорбентами служать іонообмінники – речовини, які мають у своєму складі катіони або аніони, здатні до обміну в розчині з іншими катіонами та аніонами.

В якості іонообмінників використовують неорганічні та органічні іречовини.

## 1.1 Неорганічні природні іонообмінники

Неорганічні іонообмінники можуть бути природні та синтетичні.

Природні неорганічні мінеральні іонообмінники є, як правило, кристалічними алюмосилкатами.

Найбільш важливими представниками цієї групи є цеоліти та глинисті мінерали.

Цеоліти – типові мікропористі сорбенти. До них відносяться шабазит  $(\text{CaNa}_2)(\text{Si}_2\text{AlO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , стильбіт  $(\text{Na,Ca})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , клиноптилоліт  $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  та інш.

Цеоліти успішно використовують у складі миючих засобів, в атомній промисловості як поглинач радіоактивного  $^{137}\text{Cs}$  (клиноптилоліт), у процесах поділу іонів і т.д.

Глинисті мінерали завдяки високій дисперсності мають велику поверхню та є хорошими сорбентами та наповнювачами.

Усі глинисті мінерали виявляють високу вибірковість до іону цезію.

## 1.2 Синтетичні неорганічні іонообмінники

Синтетичні неорганічні іонообмінники одержують на основі алюмосилікатів.

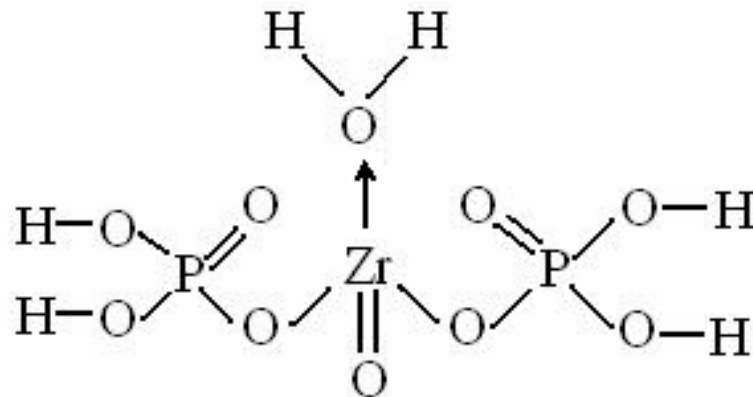
Цей тип іонообмінників називають пермутитами, їх склад відповідає загальній формулі:



Синтетичні неорганічні іонообмінники отримують також на основі чистих сполук (вольфрамат, молібдат цирконію оксиди  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ).

## 1.2 Синтетичні неорганічні іонообмінники

Синтезовано новий клас неорганічних іонообмінників на основі фосфатів цирконію та титану, що мають таку структуру:



Дані іонообмінники мають високу вибірковість по відношенню до ряду іонів, таких як ураніл-іони  $UO_2^{2+}$ , і дозволяють відокремити його від продуктів поділу урану ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  та інш.)

# 1.3 Синтетичні іонообмінні органічні смоли.

## Катіоніти

Широкого використання в хроматографії набули синтетичні іонообмінні органічні смоли.

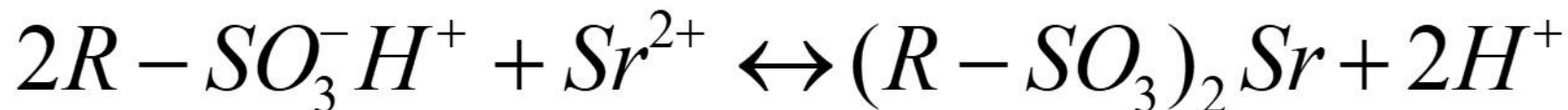
Найважливіші смоли – це продукти сополімеризації стиролу та дивінілбензолу. Такий сополімер утворює матрицю іоніту.

У процесі синтезу або після нього в сополімер вводять функціональні групи, що містять іони, здатні до обміну. Такі групи називають обмінними.

Іоніти не розчиняються у воді та органічних розчинниках, стійкі по відношенню до кислот і лугів, до дії окислювачів, механічно міцні.

Якщо сополімер містить групи  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ , то він виявляє властивості катіонообмінника (катіоніту).

Рухомий іон водню кислотних груп здатний обмінюватися з іншими катіонами, що знаходяться в розчині, наприклад:



R – полімерна матриця.

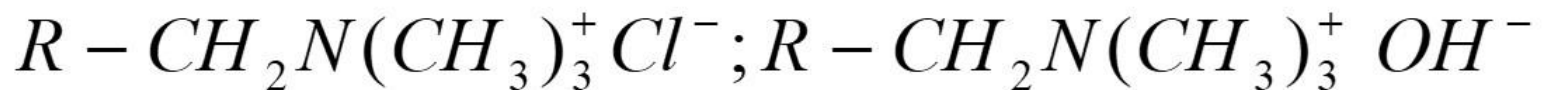
## 1.3 Аніоніти

Якщо сополімер містить основні групи:



то він проявляє властивості аніонообмінника (аніоніту).

Найбільш поширені аніоніти з групою четвертинної аммонієвої основи з хлоридом або гідроксидом в якості протиіону:



R – полімерна матриця.

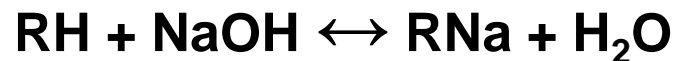
## Фізико-хімічні характеристики іонообмінних смол

Здатність іоніту до обміну визначається ступенем дисоціації обмінних груп, що залежить як від хімічної природи груп, так і властивостей розчину.

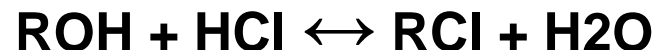
Найважливішими фізико-хімічними характеристиками іонообмінних смол є обмінна ємність, набухання та вибірковість.

1. Повна обмінна ємність іоніту (ПОЄ) визначається максимальною кількістю міліграм-еквівалентів іонів, які можуть бути поглинені 1г повітряно-сухого іоніту.

Для катіонообмінників її визначають за реакцією:



Для аніонообмінників використовують реакцію





## 2. Набухання

Набухання характеризує зміна питомого обсягу іоніту при зануренні в розчин, а також при зміні складу та концентрації розчину.

Набухання іоніту впливає на швидкість досягнення іонообмінної рівноваги та вибірковість іонного обміну.

Так, іоніт, що має слабке набухання обмінює протиіони дуже повільно.

У той самий час у цьому випадку досягається більш висока вибірковість обміну.

### 3. Вибірковість іоніту

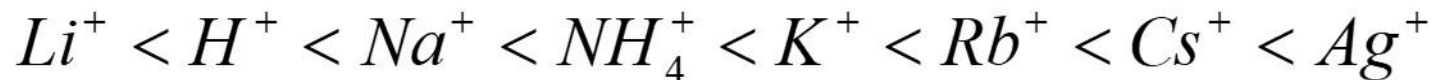
На вибірковість іоніту по відношенню до того чи іншого іона без комплексоутворювача впливають різні фактори:

- іоніт, що знаходиться в рівновазі з розбавленим розчином, переважно поглинає іони з великим зарядом;
- при рівних зарядах іоніт переважно поглинає протиіони з меншим ефективним радіусом у сольватованому стані;
- вибірковість поглинання збільшується із зменшенням концентрації розчину;
- вибірковість обміну збільшується зі зниженням температури.

## Ряди вибірконості для катіонів

Експериментально встановлені так звані ряди спорідненості або ряди селективності (ліотропні ряди) іонів по відношенню до іонообмінників.

Порядок селективності гідратованих іонів лужних металів на сульфокатіонообмінниках відповідає наступному ряду:



Для лужноземельних металів селективність зростає у ряду:

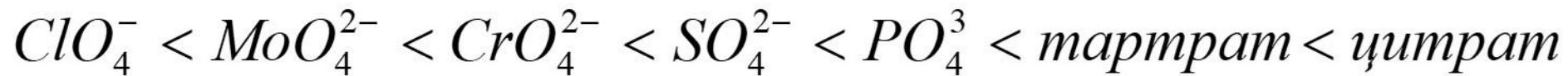
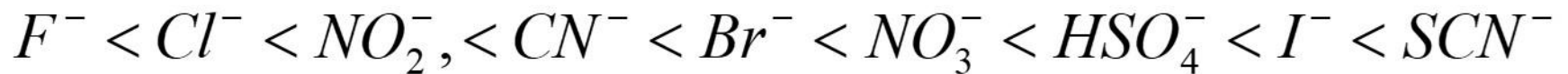


Для іонів з різними зарядами їх сорбція посилюється зі збільшенням заряду іона:



## Ряди вибірконості для аніонів

Ряди спорідненості встановлені для аніонообмінників. Є, наприклад, такі ряди:



## 2. Рідинна розподільна хроматографія

У методі розподільної хроматографії використовують відмінності у розподілі речовин між двома рідкими фазами, одна з яких нерухомо закріплена на адсорбенті - носії, а друга фаза є рухомих розчинником.

Аналізовану суміш вводять у розподільну колонку в рухомому розчиннику.

Розчинені речовини, розподіляючись між обома фазами, проходять по колонці, утворюючи зони.

В якості адсорбентів у методі розподільної хроматографії використовують хімічно інертні речовини, які міцно утримуються на поверхні нерухомої рідкої фази і нерозчинні в рухомих розчинниках..

Твердими носіями у розподільній хроматографії можуть бути будь-які пористі матеріали.

## Адсорбенти у розподільній хроматографії

Як адсорбенти можуть бути використані як гідрофільні (силікагель, оксид алюмінію, целюлоза), так і гідрофобні речовини (тефлон, силіконований силікагель).

Чим більший об'єм пор носія, тим більшу кількість нерухомої рідкої фази можна нанести на нього.

В якості нерухомого розчину часто застосовується вода.

В якості рухомої фази (елюента) використовують ацетон, бутанол, хлороформ.

Прикладом розподільчої хроматографії є паперова хроматографія.

РОЗДІЛЕННЯ зумовлений різницею в відстанях, що проходять різні іони або молекули на папері.

Методом паперової хроматографії поділяють такі радіонукліди, як  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Ba}$ ,  $^{95,97}\text{Nb}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Np}$ .

### 3. Осадова хроматографія

У деяких випадках для розділення радіоактивних речовин використовують метод осадової хроматографії.

Метод заснований на відмінності в розчинності важкорозчинних осадів, що утворюються в результаті хімічних реакцій між іонами, що розділяються, і речовиною - осадником, що знаходиться на твердому носії в колонці.

Можливості хроматографії осаду розширюються при застосуванні в якості осадників іонітів.

Наприклад, розчини, що містять  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{91}\text{Y}$  пропускають через колонку з іонітом в ОН-формі.

Іттрій осаджується у вигляді важкорозчинного гідроксиду.

У розчині залишаються кальцій-45 та цезій-137. Потім розчин пропускають через колонку з іонітом в оксалатній формі.

У цій колонці затримується оксалат кальцію, а цезій переходить у фільтрат.

# Кількісні характеристики хроматографічного процесу

Важливою характеристикою хроматографічного процесу є коефіцієнт розподілу  $K_d$ , що дорівнює відношенню рівноважних концентрацій досліджуваного елемента в іоніті та в розчині:

$$K_d = \frac{C_i}{C_s},$$

У радіохімії для визначення  $K_d$  замість концентрацій використовують питомі радіоактивності іона, що обмінюється, в твердій і рідкій фазах:

$$K_d = \frac{I_o - I_p}{I_p} \cdot \frac{V}{m}$$

де  $I_o$  и  $I_p$  – початкова та рівноважна питома радіоактивність розчину;  $V$  – загальний об'єм вихідного розчину;  $m$  – наважка сухого іоніту.



# Електрохімічні методи

# Електрохімічні методи

Електрохімічні процеси – це процеси перетворення речовин на межі розділу фаз: провідник першого роду (метал), провідник електрики другого роду (розчин), що відбуваються з участю вільних електронів.

Однією з переваг електрохімічних методів є можливість отримання тонких рівномірних шарів радіоактивних речовин високого ступеня чистоти, що є особливо важливим для кількісного радіометричного аналізу.

Радіоактивні елементи можуть бути виділені у вигляді металу на катоді або у вигляді оксидів на аноді.

## Фактори, що впливають на електрохімічне виділення

Процес виділення радіоактивних елементів із розчинів підпорядковується в основному законамірностям, характерним для електрохімії стабільних елементів.

Однак тут є ряд особливостей, пов'язаних, перш за все, з тим, що радіоактивні елементи знаходяться в розчині в мікроконцентраціях ( $10^{-7}$ – $10^{-14}$  М).

Тому вони не можуть утворити мономолекулярний шар, що ускладнює використання рівняння Нернста для опису цих процесів.

При використанні електрохімічних методів для розділення або дослідження радіоактивних ізотопів необхідно виключити явища колоїдоутворення та адсорбції.

Вихід радіоактивних елементів та ефективність розділення залежать від складу електроліту, температури, густини струму та від матеріалу електрода.

На електрохімічне виділення радіонуклідів із розчинів з високою питомою активністю можуть впливати радіаційно-хімічні процеси.

## Потенціал осадження

У радіохімії користуються так званим критичним потенціалом осадження.

Потенціал електрода, що відповідає початку осадження на ньому радіоактивного елемента, називається критичним потенціалом осадження.

$$\varphi_{кр} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{z+}}$$

де  $\varphi_{кр}$  і  $\varphi_0$  – значення критичного та нормального електродних потенціалів;  $n$  – кількість електронів, що беруть участь у реакції;  $F$  – число Фарадея (96500 кул);  $R$  – 8,316 Дж/моль·град.

## **Електрохімічні методи виділення та розділення радіоактивних елементів**

**Електрохімічне виділення та розділення радіоактивних елементів може бути здійснено кількома методами:**

**Методом без застосування зовнішньої ЕРС (безструменеве осадження, цементация).**

**Методом із застосуванням зовнішньої ЕРС (електроліз, кулонометрія).**

**Електроміграцією (електрофорез).**

# **1. Метод без застосування зовнішньої ЕРС (безстокове осадження, цементация)**

**Цей метод полягає у виділенні радіоактивного елемента з розчину на металевій пластинці (електроді), зануреній в розчин.**

**Процес цей, як і будь-яка хімічна реакція, йде мимовільно, якщо виділяється елемент більш електропозитивний, ніж метал електрода, тобто відбувається виділення благороднішого металу на менш благородному (у порядку розташування в ряду напруг).**

**Наприклад: полоній виділяється на Cu, Fe, Ni, Bi.**

**Метод цементації в радіохімії використовується для аналітичних цілей (радіометричні визначення) та для глибокого очищення скидних розчинів від радіонуклідів.**

## Електрохімічний ряд напруг металів

- $(\text{Li}^+) + (\text{e}^-) = \text{Li}$  -3.04
- $(\text{K}^+) + (\text{e}^-) = \text{K}$  -2.92
- $(\text{Ba}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Ba}$  -2.90
- $(\text{Ca}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Ca}$  -2.87
- $(\text{Na}^+) + (\text{e}^-) = \text{Na}$  -2.71
- $(\text{Al}^{3+}) + (3\text{e}^-) = \text{Al}$  -1.66
- $(\text{Mn}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Mn}$  -1.18
- $(\text{Zn}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Zn}$  -0.76
- $(\text{Cr}^{3+}) + (3\text{e}^-) = \text{Cr}$  -0.74
- $(\text{Fe}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Fe}$  -0.44
- $(\text{Ni}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Ni}$  -0.25
- $(\text{Sn}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Sn}$  -0.14
- $(\text{Pb}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Pb}$  -0.13
- $(\text{H}^+) + (\text{e}^-) = \text{H}$  0.000
- $(\text{Cu}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Cu}$  +0.34
- $(\text{Ag}^+) + (\text{e}^-) = \text{Ag}$  +0.80
- $(\text{Hg}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Hg}$  +0.85
- $(\text{Au}^{3+}) + (3\text{e}^-) = \text{Au}$  +1.5

**Метали розташовані в ряді напруг у послідовності зменшення їх хімічної активності.**

## **Особливості методу безструмового осадження**

**Електрохімічному безструмовому виділенню радіоактивних ізотопів може перешкоджати адсорбція та колоїдоутворення.**

**Для усунення цих факторів у розчин необхідно додавати десорбуючі речовини та вести електрохімічне виділення в кислому середовищі.**

**Важливою перевагою методу цементації є його специфічність та простота апаратурного оформлення.**

**До труднощів методу належить відділення радіонуклідів від матеріалу електрода.**



## **2. Метод із застосуванням зовнішньої ЕРС (електроліз)**

**Електролізом називають процеси, що протікають на електродах при пропусканні електричного струму через розчини або розплави.**

**Метод електролізу використовується як для розділення сумішей радіоактивних елементів, так і для виділення окремих радіоактивних нуклідів на металевих поверхнях.**

**Ефективність використання методу електролізу для виділення радіоеlementу визначається для кожної системи співвідношенням їх критичних потенціалів та рівноважного потенціалу водневого електрода.**

## **Особливості методу із застосуванням зовнішньої ЕРС**

**1. При електролізі розчинів, що містять суміш іонів радіоактивних речовин, виділення кожного елемента відбувається при потенціалі електрода, що дорівнює або перевищує за величиною критичний потенціал виділення даного елемента.**

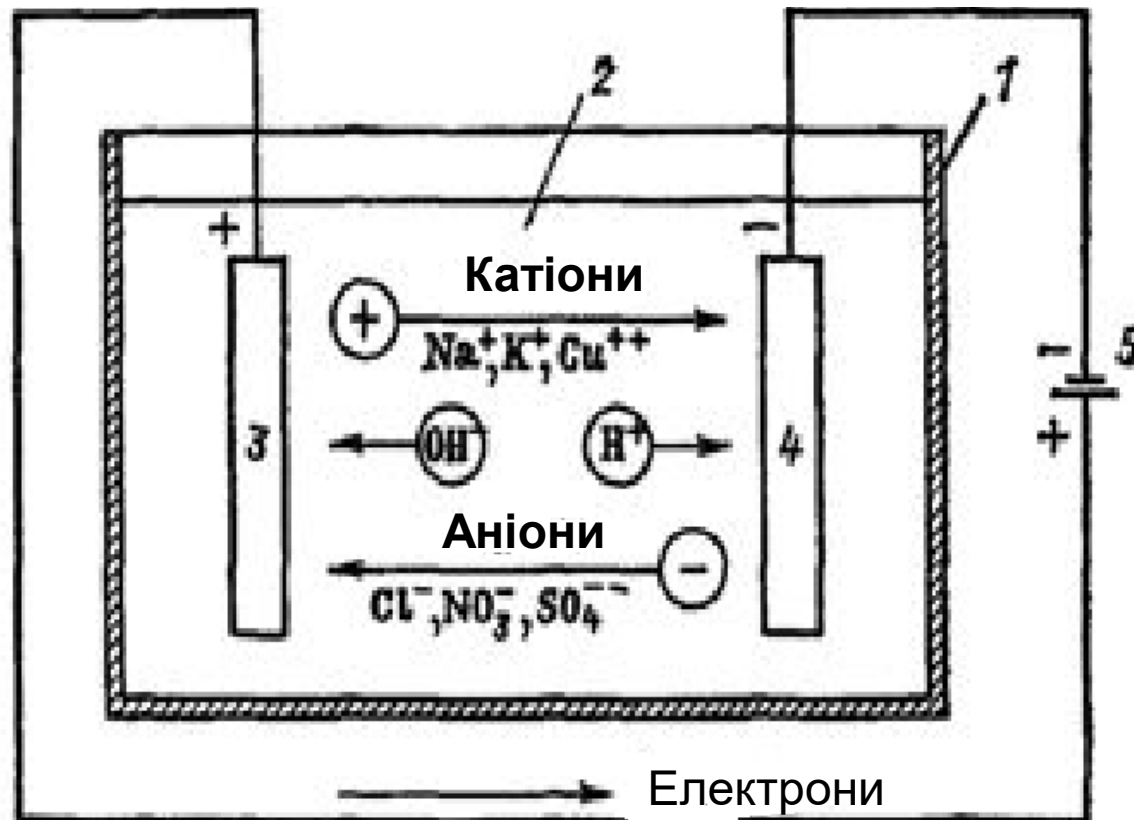
**2. При електролізі водних розчинів на катоді відбувається виділення водню.**

**Тому на катоді можна осаджувати тільки ті елементи, критичні потенціали виділення яких більш позитивні, ніж потенціал виділення водню.**

**3. Для осадження радіоактивних елементів з критичним потенціалом більш негативним, ніж потенціал виділення водню, застосовують катоди з високим перенапругою водню (ртуть).**

# Процеси, які протікають при електролізі

Схема електролізної ванни: 1 – ванна, 2 – електроліт, 3 – анод, 4 – катод, 5 – джерело живлення



### **3. Метод електроміграції (електрофорез)**

**Електрохімічне розділення радіоактивних елементів методом електроміграції ґрунтується на різних швидкостях руху іонів в електричному полі.**

**При розміщенні розчину електроліту в електричне поле іони рухаються їгідно їх зарядів до анода або катода, на чому засновано їх розділення.**

**Якщо розділення проводиться без виділення речовини на електродах, такий процес називають іонофорезом або електрофорезом.**

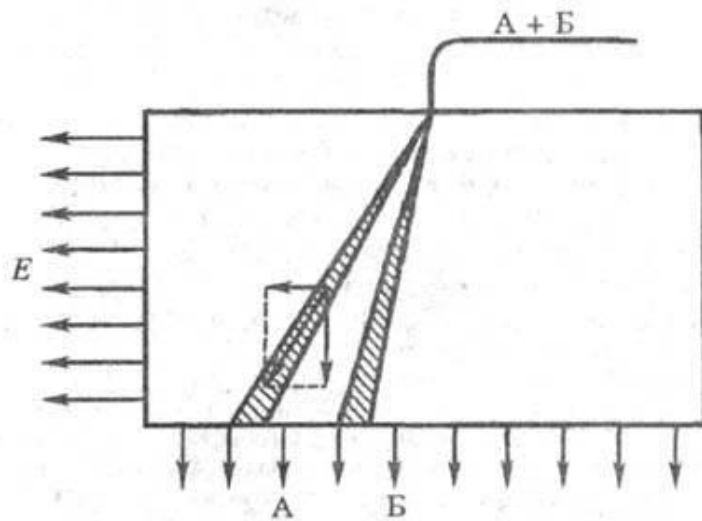
## Особливості методу електрофорезу

У більшості сучасних способів електрофорез здійснюється в наповнювачах, просочених розчинником – електролітом.

Як наповнювачі використовують фільтрувальний папір, скляне волокно, агар-агар, плівки ацетилцелюлози, що мають однорідну мікропористу структуру та інші інертні по відношенню до електроліту матеріали.

Зупинимось лише на одному варіанті, який був запропонований Свенсеном і носить назву методу безперервного електрофорезу.

# Метод Свенсона



**Схема безперервного електрофорезу**

***A+B – суміш речовин, що розділяються***

Електричне поле  $E$  спрямоване під прямим кутом до напрямку руху рідини, що протікає через пористе середовище.

Суміш іонів АБ, що підлягає поділу, поміщається в комірку і подається у вузькому просторі.

При постійному  $E$  та швидкості течії кожному з компонентів відповідає своя траєкторія руху.

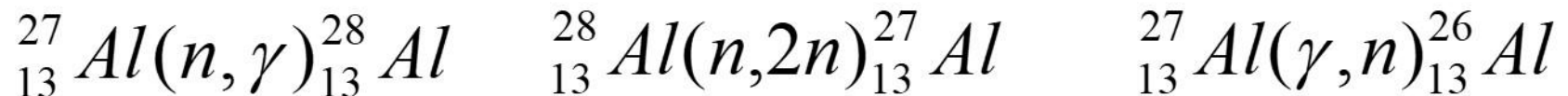
При розділенні радіоактивних іонів вирішальним чинником є присутність комплексоутворювача..

Так методом електрофорезу на папері в розчинах ЕДТА за 45с вдається поділити суміш ізотопів  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Pr}$  и  $^{152}\text{Eu}$ .

# Метод Сцилларда-Чалмерса (ефект віддачі)

## Ядерні реакції, що йде без зміни заряду ядра $(n, \gamma)$ ; $(n, 2n)$ ; $(\gamma, n)$

Якщо радіоактивний ізотоп отримано з ядерної реакції, що йде без зміни заряду ядра  $(n, \gamma)$ ;  $(n, 2n)$ ;  $(\gamma, n)$ , звичайні хімічні методи розділення тут непридатні. Наприклад:



У цьому випадку відділення одержаного радіоактивного ізотопу, від матеріалу мішені може ґрунтуватися на ефекті віддачі.



## Ядра віддачі

Відомо, що кожен елементарний акт перетворення атомного ядра супроводжується випромінюванням кванта або будь-якої частинки.

При цьому внаслідок закону збереження імпульсу ядро, що виникає і весь атом, до складу якого входить це ядро, набуває імпульсу, який дорівнює за величиною імпульсу вилітаючої частинки або гамма-кванту. Такі ядра називаю ядрами віддачі.

При цьому атом починає рухатися і захоплює за собою решту молекули.

У початковий період рух атома віддачі та решти молекули відбувається з різними швидкостями, при цьому змінюється довжина, а і енергія зв'язку.

Частина енергії віддачі перетворюється на енергію збудження.

Якщо енергія збудження виявляється вищою за енергію зв'язку, то молекула дисоціює.

## Метод Сцилларда-Чалмерса (ефект віддачі)

На цьому явищі заснований метод відокремлення радіоактивного ізотопу від матеріалу матриці, який отримав назву методу Сцилларда-Чалмерса

У 1934 році Сциллард і Чалмерс показали, що розрив зв'язку атомів, що беруть участь у ядерній реакції чи радіоактивному розпаді, відбувається у тих випадках, коли енергія віддачі перевищує енергію зв'язку.

Якщо після розриву зв'язків атоми продукту існують в хімічному стані, відмінному від атомів мішені, то їх можна відокремити від великої маси неактивної мішені, незважаючи на їх ізотопію.

# Отримання радіоактивного йоду методом Сцилларда-Чалмерсаом

На прикладі отримання радіоактивного йоду при опроміненні йодистого етилу тепловими нейтронами ( $n, \gamma$ ), Сциллард і Чалмерс показали, що більша частина радіоактивного йоду, що утворилася, може бути видалена з опроміненої сполуки:



або скорочено:



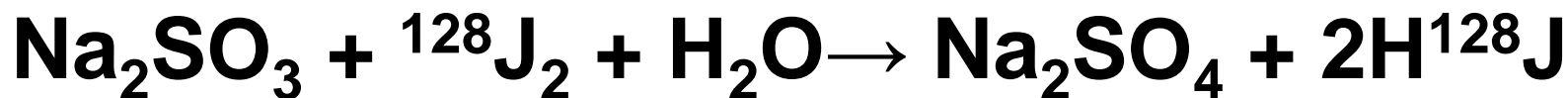
У результаті висвічування  $\gamma$ -кванту ядро  $^{128}J$  відчуває віддачу, енергія якої значно перевищує енергію хімічного зв'язку С–J.

## Метод Сцилларда-Чалмерса

При цьому значна частина активованого йоду виходить зі складу вихідної молекули і залишається в стані сильного збудження.

З опроміненого  $^{128}\text{J}^* - ^{127}\text{J}\text{C}_2\text{H}_5$  атоми радіоактивного йоду  $^{128}\text{J}_2$  відмивають водою з невеликою добавкою йоду та  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Остаточно більшу частину ізотопа  $^{128}\text{J}$  виділяють у водну фазу у формі іодид-іону, а потім осаджують у вигляді  $\text{Ag}^{128}\text{J}$ :



# Умови використання методу Сцилларда-Чалмерса

При використанні цього методу необхідно дотримуватися трьох умов.

1. Кінетична енергія, що передається ядру дочірнього продукту, повинна значно перевищувати енергію хімічного зв'язку.
2. Радіоактивний атом не повинен рекомбінувати чи вступати у швидкі процеси обміну з нерадіоактивними атомами мішені.

Опромінювана мішень має бути у вигляді сполуки з міцним ковалентним зв'язком.

Практично для цієї мети виявляється достатньою відсутність іонного зв'язку між атомом А та атомами оточення.

3. Повинна існувати можливість хімічного відокремлення речовини мішені від радіоактивної сполуки у її новій хімічній формі.

## Метод відгону

Деякі ізотопи можуть бути вибірково виділені із сумішей шляхом переведення їх в летючі сполуки та подальшого відгону.

Наприклад, ізотоп  $^{106}\text{Ru}$  відокремлюють від суміші продуктів поділу урану відгоном у вигляді  $\text{RuO}_4$ , а  $^{131}\text{J}$  у вигляді  $\text{J}_2$ .

Метод відгону особливо ефективний, коли для близьких за властивостями елементів можна отримати різні за леткістю сполуки.

При цьому виділення можна проводити як із носієм, так і без нього.

# Метод вилуговування

Вилуговуванням називають процес вилучення радіоактивних ізотопів з твердих мішеней шляхом обробки їх відповідними розчинниками.

Метод вилуговування застосовується в тому випадку, коли радіоактивний елемент входить до складу сполуки, легше розчинної, ніж речовина мішені.

Так, наприклад, за допомогою цього методу може бути відділений від основної речовини мішкні ізотоп  $^{24}\text{Na}$ , одержаний за реакцією



оскільки багато солей магнію та натрію (наприклад, карбонати) мають різну розчинність у воді.