

1. ЯВЛЕНИЕ ИЗОТОПИИ

1.1 Историческая справка

В 1808 английский ученый натуралист Джон Дальтон впервые ввел определение химического элемента как вещества, состоящего из атомов одного вида. В 1869 химиком Д.И.Менделеевым была открыт периодический закон химических элементов. Одна из трудностей в обосновании понятия элемента как вещества, занимающего определенное место в клетке периодической системы, заключалась в наблюдаемой на опыте нецелочисленности атомных весов элементов. В 1866 английский физик и химик – сэр Вильям Крукс выдвинул гипотезу, что каждый природный химический элемент представляет собой некоторую смесь веществ, одинаковых по своим свойствам, но имеющих разные атомные массы, однако в то время такое предположение не имело еще экспериментального подтверждения и поэтому прошло мало замеченным.

Важным шагом на пути к открытию изотопов стало обнаружение явления радиоактивности (А.Беккерель, П.Кюри, М.Кюри) и сформулированная Эрнстом Резерфордом и Фредериком Содди гипотеза радиоактивного распада: радиоактивность есть не что иное, как распад атома на заряженную частицу и атом другого элемента, по своим химическим свойствам отличающийся от исходного. В результате возникло представление о радиоактивных рядах или радиоактивных семействах, в начале которых есть первый материнский элемент, являющийся радиоактивным, и в конце – последний стабильный элемент. Анализ цепочек превращений показал, что в их ходе в одной клеточке периодической системы могут оказываться одни и те же радиоактивные элементы, отличающиеся лишь атомными массами. Фактически это и означало введение понятия изотопов.

В 1906—07 выяснилось, что продукт радиоактивного распада урана — ионий (Io , ^{230}Th) и продукт радиоактивного распада тория — радиоторий (RdTh , ^{228}Th) имеют те же химические свойства, что и торий (^{232}Th), однако отличаются от последнего атомной массой и характеристиками радиоактивного распада. Более того, как было обнаружено позднее, все три элемента имеют одинаковые оптические и рентгеновские спектры. Такие вещества, идентичные по химическим свойствам, но различные по массе атомов и некоторым физическим свойствам, по предложению английского учёного Фредерика Содди, стали называть изотопами. (По образному выражению Ф.Содди, атомы изотопов одинаковы «снаружи», но различны «внутри»).

После того как изотопы были обнаружены у тяжёлых радиоактивных элементов, начались поиски изотопов у стабильных элементов. В 1913 английский физик Дж. Томсон в экспериментах с пучками положительно заряженных частиц (каналовые лучи), выходящих из разрядной трубки, обнаружил изотопы у неона (^{20}Ne и ^{22}Ne). Разработанный им метод парабол позволял определить отношение массы иона к его заряду по отклонению в параллельно направленных электрическом и магнитном полях тонкого пучка положительных ионов, получаемых в высоковольтном электрическом разряде. Наряду с атомами ^{20}Ne Томсон наблюдал небольшую примесь более тяжёлых атомов. Однако убедительных доказательств того, что вторая компонента более тяжёлых атомов является изотопом неона, получено не было.

В 1919 Астон сконструировал прибор, названный масс-спектрографом (или масс-спектрометром). В качестве источника ионов по-прежнему использовалась разрядная трубка, однако Астон нашел способ, при котором последовательное отклонение пучка частиц в электрическом и магнитном полях приводило к фокусировке частиц с одинаковым значением отношения заряда к массе (независимо от их скорости) в одной и той же точке на экране. Наряду с Астоном масс-спектрометр несколько другой конструкции в те же годы был создан американцем Демпстером. В результате последующего использования и усовершенствования масс-спектрометров усилиями многих исследователей к 1935 году была составлена почти полная таблица изотопных составов всех известных к тому времени химических элементов.

С помощью масс-спектрографа, были получены надёжные доказательства существования двух изотопов ^{20}Ne и ^{22}Ne , относительное содержание (распространённость) которых в природе составляет приблизительно 91% и 9%. В дальнейшем был обнаружен изотоп ^{21}Ne с распространённостью 0,26%, изотопы хлора, ртути и ряда других элементов. Примерно к 1940 изотопный анализ был осуществлен для всех существующих на Земле элементов. В результате этого к 1950 были выявлены и идентифицированы практически все стабильные и долгоживущие радиоактивные изотопы природных элементов.

В 1932 был открыт нейтрон – частица, не имеющая заряда, с массой, близкой к массе ядра атома водорода – протона, и создана протонно-нейтронная модель ядра. В результате в науке установилось окончательное современное определение понятия изотопов: изотопы – это вещества, ядра атомов которых состоят из одинакового числа протонов и отличаются лишь числом нейтронов в ядре.

В 1934 И. Кюри и Ф. Жолио получили искусственным путём радиоактивные изотопы азота (^{13}N), кремния (^{28}Si) и фосфора (^{30}P), отсутствующие в природе. Этими экспериментами они продемонстрировали возможность синтеза новых радиоактивных нуклидов. В последующие годы с помощью ядерных реакций под действием нейтронов и ускоренных заряженных частиц было синтезировано большое число радиоактивных изотопов известных элементов, а также получено около 20 новых элементов.

1.2 Изотопы и изобары

Изотопы (от *isos* – одинаковый и *tópos* — место), разновидности атомов одного химического элемента, атомные ядра которых содержат одинаковое число протонов и различное число нейтронов; имеют одинаковое число электронов в атомной оболочке и занимают одно место в Периодической Системе Элементов, отличаясь массами атомов. Различают устойчивые (стабильные) и радиоактивные изотопы. Термин предложен английским радиохимиком Ф. Содди (1912).

Изобары – атомные ядра с одинаковым числом нуклонов A , но разным числом протонов Z и нейтронов N .

Нуклид – вид атомов, характеризующихся определенным числом протонов (зарядом ядра или атомным номером Z) и нуклонов (массовое число A). Обозначают символом соответствующего химического элемента с индексами A – слева сверху и Z – слева внизу, например, $^{12}_6\text{C}$. Нуклиды одного элемента называются **изотопами**. Нуклиды, претерпевающие радиоактивный распад – радионуклидами.

Радионуклид – атомное ядро, способное к радиоактивному распаду.

Нуклон – общее название протона и нейтрона, являющихся составными частями атомных ядер.

В зависимости от состава ядра атомы можно группировать различным образом. Атомы с различным числом протонов и нейтронов, но с одинаковым общим числом частиц (**нуклонов**) в ядре ($A=\text{Const}$) называются **изобарами**, с одинаковым числом нейтронов ($N=\text{Const}$) – **изотонами** и с одинаковым числом протонов ($Z=\text{Const}$) – **изотопами**. В качестве общего названия для всех атомов, отличающихся составом ядра, применяется термин **нуклид**. Число нуклонов в ядре ($A=N+Z$) называется массовым числом, т.к. оно равно округленному до целого числа значению массы атома изотопа (в кислородной или углеродной шкале атомных весов).

Химические свойства атомов, т. е. принадлежность атома к тому или иному химическому элементу, зависят от числа электронов и их расположения в электронной оболочке атома. Место химического элемента в Периодической Системе Элементов определяется его порядковым номером Z , равным числу электронов в оболочке атома или, что то же самое, числу протонов, содержащихся в атомном ядре. Кроме протонов, в ядро атома входят нейтроны, масса каждого из которых приблизительно равна массе протона. Количество нейтронов N в ядре атома с данным Z может быть различным, но в определённых пределах. Например, в ядре атома гелия ($Z = 2$) может содержаться 1, 2, 4 или 6 нейтронов. Полное число протонов Z и нейтронов N в ядре (называется общим термином нуклоны) определяет массу ядра и по существу массу всего атома. Это число $A = Z + N$ называется массовым числом атома. От соотношения чисел протонов и нейтронов в ядре зависят стабильность или нестабильность ядра, тип распада радиоактивного ядра, спин, магнитный дипольный момент, электрический квадрупольный момент ядра и некоторые другие его свойства. Таким образом, атомы с одинаковым Z , но с различным числом нейтронов N обладают идентичными химическими свойствами, но имеют различные массы и различные ядерные свойства. Эти разновидности атомов также называются изотопами. Для обозначения любых разновидностей атомов, независимо от их принадлежности к одному элементу, применяют термин нуклиды.

Массовое число изотопа приводится сверху слева от химического символа элемента. Например, изотопы гелия обозначаются: ^3He , ^4He , ^6He , ^8He . Более развёрнутые обозначения: $^{12}_2\text{He}^3$, $^{22}_2\text{He}^4$, $^4_2\text{He}^6$, $^6_2\text{He}^8$, где нижний индекс указывает число протонов Z , верхний левый индекс — число нейтронов N , а верхний правый — массовое число. При обозначении изотопа, без применения символа элемента массовое число A даётся после наименования элемента: гелий-3, гелий-4 и т. п.

Из всех известных нам изотопов только изотопы водорода имеют собственные названия. Так, изотопы ^2H и ^3H носят названия дейтерия и трития и получили обозначения соответственно D и T (изотоп ^1H называют иногда протием).

Массы атомов M , выраженные в атомных единицах массы, лишь немного отличаются от целых чисел. Поэтому разность $M - A$ всегда правильная дробь, по абсолютной величине меньше $1/2$, и таким образом массовое число A есть ближайшее к массе атома M целое число. Знание массы атома определяет полную энергию E связи всех нуклонов в ядре. Эта энергия выражается соотношением $E = \Delta M c^2$, где c — скорость света в вакууме, ΔM — разность между суммарной массой всех входящих в ядро нуклонов в свободном состоянии и массой ядра, которая равна массе нейтрального атома без массы всех электронов.

Известно 276 стабильных изотопов, принадлежащих 81 природному элементу, и около 1500 радиоактивных 105 природных и синтезированных элементов.

Анализ соотношений между числами нейтронов и протонов для различных изотопов одного и того же элемента показывает, что ядра стабильных изотопов и радиоактивных изотопов, устойчивых по отношению к бета-распаду, содержат на каждый протон не менее одного нейтрона. Исключение из этого правила составляют лишь два нуклида — ${}^1\text{H}$ и ${}^3\text{He}$. По мере перехода ко всё более тяжёлым ядрам отношение числа нейтронов к числу протонов в ядре растёт и достигает 1,6 для урана и трансурановых элементов.

Элементы с нечётным Z имеют не более двух стабильных изотопов. Как правило, число нейтронов N в таких ядрах чётное, и, следовательно, массовое число A — нечётное. Большинство элементов с чётным Z имеет несколько стабильных изотопов, из которых не более двух с нечётным A . Наибольшее число изотопов (10) имеет олово, 9 изотопов — у ксенона, 8 — у кадмия и теллура. Многие элементы имеют 7 изотопов.

Такие широкие вариации в числе стабильных изотопов у различных элементов обусловлены сложной зависимостью энергии связи ядра от числа протонов и нейтронов в ядре. По мере изменения числа нейтронов N в ядре с данным числом протонов Z энергия связи ядра и его устойчивость по отношению к различным типам распада меняются. При добавлении нейтронов ядро становится неустойчивым по отношению к испусканию электрона с превращением одного нейтрона в ядре в протон. Поэтому нейтронообогащённые изотопы всех элементов β^- -активны. Наоборот, при обеднении нейтронами ядро получает возможность или захватить электрон из оболочки атома, или испустить позитрон. При этом один протон превращается в нейтрон и оптимальное соотношение между числом протонов и нейтронов в ядре восстанавливается. Нейтронообеднённые изотопы всех элементов испытывают или электронный захват или позитронный распад. У тяжёлых ядер наблюдаются также альфа-распад и самопроизвольное (спонтанное) деление ядер. Получение нейтроноизбыточных изотопов элементов возможно несколькими способами. Один из них — реакция захвата нейтронов ядрами стабильных изотопов. Другой — деление тяжёлых ядер под действием нейтронов или заряженных частиц, в результате которого из одного тяжёлого ядра с большим относительным содержанием нейтронов образуются два нейтронообогащённых ядра. Нейтронообогащённые изотопы лёгких элементов эффективно образуются в реакциях многонуклонного обмена при взаимодействии ускоренных тяжёлых ионов с веществом. Синтез нейтроно-дефицитных изотопов осуществляется в ядерных реакциях под действием ускоренных заряженных лёгких частиц или тяжёлых ионов.

В природной смеси изотопов химического элемента разные изотопы содержатся в различных количествах. Химические элементы состоят или из одного нуклида (моноизотопные элементы) или из смеси двух или более изотопов в известных неизменных соотношениях. Например, природный хлор в свободном и в связанном состоянии всегда состоит из смеси 75,4% хлора-35 и 24,6% хлора-37 (что даёт атомную массу 35,457). Число атомов данного изотопа, выраженное в процентах к общему числу атомов всех изотопов химического элемента, называется **относительной распространённостью изотопа**. Например, бор состоит из двух стабильных изотопов ${}^{10}\text{B}$ и ${}^{11}\text{B}$ с относительной распространённостью соответственно 19% и 81%.

Все стабильные изотопы на Земле возникли в результате ядерных процессов, протекавших в отдалённые времена, и их распространённость зависит от свойств ядер и от первоначальных условий, в которых происходили эти процессы. Изотопный состав природных элементов на Земле, как правило, постоянен. Это объясняется тем, что он не подвергается значительным изменениям в химических и физических процессах, протекающих на Земле. Однако небольшие колебания в относительной распространённости изотопов всё же наблюдаются для лёгких элементов, у которых различие в массах атомов изотопов относительно велико. Эти колебания обусловлены изменением изотопного состава элементов (фракционированием изотопов), происходящим в результате диффузии, изменения агрегатного состояния вещества, при некоторых химических реакциях и других процессах, непрерывно протекающих в атмосфере и земной коре. Изменение изотопного состава элементов, интенсивно мигрирующих в биосфере (H, C, N, O, S), связано и с деятельностью живых организмов.

Для нуклидов, образующихся в результате радиоактивного распада, например для изотопов свинца, различное содержание изотопов в разных образцах обусловлено разным первоначальным содержанием их родоначальников (U или Th) и разным геологическим возрастом образцов.

Единство образования тел Солнечной системы позволяет думать, что изотопный состав элементов земных образцов характерен для всей Солнечной системы в целом (при наличии известных колебаний). Метеоры и глубокие слои земной коры показывают примерно одинаковое отношение ${}^{16}\text{O}/{}^{18}\text{O}$. Астрофизические исследования обнаруживают отклонения изотопного состава элементов,

составляющих звёздное вещество и межзвёздную среду, от земного. Например, для углеродных R -звёзд отношение $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ изменяется от 4—5 до земного значения.

Физико-химические свойства изотопов почти тождественны, т.к. они в основном зависят от электронной оболочки атома, одинаковой у всех изотопов данного элемента. Именно поэтому относительная распространенность изотопа (a , следовательно, и атомный вес элемента) при различных физико-химических процессах, протекающих в природе, почти не меняется.

Все же физико-химические свойства изотопов элементов нельзя считать абсолютно тождественными, так как на них сказывается, хотя и в небольшой степени различие в массах атомов (изотопные эффекты). Наибольшее различие наблюдается у свойств изотопов легких элементов, где относительное различие масс изотопов больше, чем у средних и тяжелых элементов. Вследствие этого в природе происходит, например, некоторое перераспределение тяжелых и легких изотопов водорода и кислорода. Однако в общем круговороте воды в природе эти различия выравниваются.

В чистом виде изотопы получают или путем разделения природной смеси, или за счет ядерных реакций. Если элемент состоит из смеси изотопов, его составляющие части можно разделить, используя различие в некоторых свойствах изотопов, например, диффузией через пористые колонки, электромагнитной сепарацией или фракционным электролизом. Изотопы также можно получить бомбардировкой природного элемента нейтронами или заряженными частицами с высокой кинетической энергией.

Изучение физико-химических свойств элементов, обогащенных различными изотопами, составляет содержание физики и химии изотопов.

1.3 Применение изотопов

Как радиоактивные, так и стабильные изотопы широко применяются в качестве изотопных индикаторов, а радиоактивные изотопы – также и как источники ядерных излучений в самых различных областях науки и техники. Некоторые изотопы урана и плутония являются «ядерным горючим».

В научных исследованиях (например, в химическом анализе) требуются, как правило, небольшие количества редких изотопов различных элементов, исчисляемые граммами и даже миллиграммами в год. Вместе с тем, для ряда изотопов, широко используемых в ядерной энергетике, медицине и других отраслях, потребность в их производстве может составлять многие килограммы и даже тонны. Так, в связи с использованием тяжелой воды D_2O в ядерных реакторах ее общемировое производство к началу 1990-х прошлого века составляло около 5000 т в год. Входящий в состав тяжелой воды изотоп водорода дейтерий, концентрация которого в природной смеси водорода составляет всего 0,015%, наряду с тритием станет в будущем, по мнению ученых, основным компонентом топлива энергетических термоядерных реакторов, работающих на основе реакций ядерного синтеза. В этом случае потребность в производстве изотопов водорода окажется огромной.

В научных исследованиях стабильные и радиоактивные изотопы широко применяются в качестве изотопных индикаторов (меток) при изучении самых различных процессов, происходящих в природе. В сельском хозяйстве изотопы («меченые» атомы) применяются, например, для изучения процессов фотосинтеза, усвояемости удобрений и для определения эффективности использования растениями азота, фосфора, калия, микроэлементов и др. веществ. Изотопные технологии находят широкое применение в медицине. Так в США, согласно статистическим данным, проводится более 36 тыс. медицинских процедур в день и около 100 млн. лабораторных тестов с использованием изотопов. Наиболее распространены процедуры, связанные с компьютерной томографией. Изотоп углерода ^{13}C , обогащенный до 99% (природное содержание около 1%), активно используется в так называемом «диагностическом контроле дыхания». Суть теста очень проста. Обогащенный изотоп вводится в пищу пациента и после участия в процессе обмена веществ в различных органах тела выделяется в виде выдыхаемого пациентом углекислого газа CO_2 , который собирается и анализируется с помощью спектрометра. Различие в скоростях процессов, связанных с выделением различных количеств углекислого газа, помеченных изотопом ^{13}C , позволяют судить о состоянии различных органов пациента.