

Профессор
И.Н.Бекман

ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА

Лекция 12. ИЗОТОПЫ

Разнообразные изотопы химических элементов (как стабильные, так и радиохимии) нашли широкое применение в научных исследованиях, в различных областях промышленности и сельского хозяйства, в ядерной энергетике, современной биологии и медицине, в исследованиях окружающей среды и других областях.

В данной лекции мы рассмотрим явление изотопии, включая изотопные эффекты, коротко остановимся на свойствах некоторых наиболее известных изотопов, современные методы получения изотопов (включая методы разделения и методы ядерно-физического синтеза изотопов), а также коротко остановимся на сферы применения стабильных и радиоактивных изотопов.

1. ЯВЛЕНИЕ ИЗОТОПИИ

1.1 Историческая справка

В 1808 английский ученый натуралист Д. Дальтон впервые ввёл определение химического элемента как вещества, состоящего из атомов одного вида. В 1869 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 масс, 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 Э. Резерфордом и Ф. 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 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 вверху 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 ($A=Const$) называются **изобарами**, с одинаковым числом нейтронов ($N=Const$) – **изотонами** и с одинаковым числом протонов ($Z=Const$) – **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, т.е. 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. 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 $E = \Delta Mc^2$, 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 2500 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 - ^1H и ^3He . 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}B и ^{11}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 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 (α , 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 – 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 небольшие количества редких изотопов различных элементов, исчисляемые граммами и даже миллиграммами в год. Вместе с тем, для ряда изотопов, 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 применяются в качестве изотопных индикаторов 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. Изотоп углерода ^{13}C , обогащенный до 99% (природное содержание около 1%), активно используется в диагностическом контроле дыхания.

2. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ИЗОТОПОВ

Периоды полураспада некоторых наиболее важных с радиохимической точки зрения изотопов приведены в **Табл.1**, а ядерно-физические характеристики β -излучающих изотопов – в **Табл.2**.

Табл.1. Периоды полураспада некоторых изотопов

Изотоп	T _{1/2}	Изотоп	T _{1/2}	Изотоп	T _{1/2}	Изотоп	T _{1/2}	Изотоп	T _{1/2}
Тритий, ³ H	12,26 года	Кадмий-109	470 дней	Молибден-99	67 ч	Цезий-135	3x106 лет	Калифорний-252	2,2 лет (α - распад) 85 лет (спонтанное деление)
Бериллий-7	53,61 дн	Кадмий-115m	43 дня	Технеций-96m	52 мин	Цезий-137	30 лет	Таллий-202	12,5 дня
Углерод-14	5568 лет	Кадмий-115	2,3 дня	Технеций-96	4,2 дня	Барий-131	11,52 дня	Таллий-204	3,56 года
Фтор-18	1,87 ч	Индий-113m	112 мин	Технеций-97m	91 день	Барий-133	10 лет	Свиней-203	2,17 дня
Натрий-22	2,6 года	Индий-114m	49 дней	Технеций-97	10 ⁴ лет	Барий-140	13 дней	Свинец-210	22 года
Натрий-24	14,9 ч	Индий-115m	4,5 ч	Технеций-99m	6,04 ч	Церий-139	140 дней	Свинец-212	10,64 ч
Магний-28	21,3 ч	Олово-113+ индий-113m	130 дней	Технеций 99	2,612·10 ⁵ лет	Лантан-140	40,3 ч	Висмут-206	6,4 дня
Кремний-31	2,62 ч	Олово-115	9,4 дня	Рутений-97	2,44 дня	Церий-141	32,5 дня	Висмут-207	80 лет
Фосфор-32	14,5 дня	Сурьма-122	2,75 дня	Рутений-103	39,8 дня	Церий-143	33,4 ч	Висмут-210	5 дней
Сера-35	87,1 дня	Сурьма-124	60,1 дня	Рутений-105	4,4 ч	Церий-144	284,5 дня	Висмут-212	60,5 мин
Хлор-36	3,03·105 лет	Сурьма-125	2 года	Рутений-106	1 год	Празеоди м-142	19,2 ч	Полоний-210	138,3 дня
Хлор-38	37,7 мин	Теллур-125m	58 дней	Родий-103m	57 мин	Празеоди м-143	13,95 дня	Астат-211	7,2 ч
Аргон-37	35 дней	Теллур-127m	105 дней	Эрбий-171	7,8 ч	Неодим-147	11,3 дня	Радий-223	11,69 дня
Калий-42	12,5 дня	Теллур-127	9,35 ч	Тулий-170	127 дней	Неодим-149	2 ч	Радий-224	3,64 дня
Кальций-45	153 дня	Теллур-129т	33 дня	Тулий-171	680 дней	Прометий-147	2,6 года	Радий-226	1622 года
Кальций-47	4,7 дня	Теллур-129	74 мин	Лютеций-177	6,8 дня	Прометий-149	2,2 дня	Радий-228	6,7 года
Скандий-46	84,1 дня	Теллур-131m	30 ч	Гафний-181	45 дней	Самарий-151	93 года	Актиний-227	21,6 года
Скандий-47	3,4 дня	Теллур-132	3,2 дня	Тантал-182	111 дней	Самарий-153	47 ч	Актиний-228	6,13 ч
Скандий-48	1,83 дня	Иод-125	60 дней	Вольфрам-181	145 дней	Европий-152г	9,2 ч	Торий-227	18,4 дня
Ванадий-48	16,2 дня	Иод-126	13,3 дня	Вольфрам-185	74,5 дня	Европий-152	13 лет	Торий-228	1,9 года
Хром-51	27,8 дня	Иод-129	1,72·10 ⁴ лет	Вольфрам-187	24 ч	Европий-154	16 лет	Торий-230	8x10 ⁴ лет
Марганец-52	5,7 дня	Иод-131	8,06 дня	Рений-186	3,8 дня	Европий-155	1,7 года	Торий-231	25,64 ч
Марганец-54	291 день	Иод-132	2,3 ч	Рений-188	16,7 ч	Гадолиний-153	230 дней	Торий-232 (торий природный)	1,4x10 ¹⁰ лет
Марганец-56	2,6 ч	Иод-133	20,9 ч	Осмий-185	94,3 дня	Гадолиний-159	18 ч	Торий-234	24 дня

Железо-55	3 года	Иод-134	54 мин	Осмий-191г	14 ч	Тербий-160	73 дня	Протактиний-230	17,7 дня
Железо-59	45 дней	Иод-135	6,75 ч	Осмий-191	15 дней	Диспрозий-165	2,39 ч	Протактиний-231	3,6.10 ⁴ лет
Кобальт-56	77,3 дня	Мышьяк-76	26,75 ч	Осмий-193	31,5 ч	Диспрозий-166	3,4 дня	Протактиний-233	27,4 дня
Кобальт-57	270 дней	Мышьяк-77	39 ч	Иридий-190	11 дней	Гольмий-166	27,3 ч	Уран-230	20,8 дня
Кобальт-58г	9,1 ч	Селен-75	127 дней	Иридий-192	74,4 дня	Эрбий-169	9,4 дня	Уран-232	74 года
Кобальт-58	71,3 дня	Бром-82	35,87 ч	Иридий-194	19 ч	Уран-236	2,39.10 ⁷ лет	Уран-233	1,62.10 ⁵ лет
Кобальт-60	5,25 года	Рубидий-86	18,66 дня	Платина-191	3 дня	Уран-238	4,5.10 ⁹ лет	Уран-234	2,5.10 ⁵ лет
Никель-59	8.104 лет	Стронций-85m	70 мин	Платина-193m	3,5 дня	Нептуний-237	2,2.10 ⁶ лет	Уран-235	7,1.10 ⁸ лет
Никель-63	79,8 года	Стронций-85	65 дней	Платина-193	500 лет	Нептуний-239	2,35 дня		
Никель-65	2,56 ч	Стронций-89	51 день	Платина-197г	80 мин	Плутоний-238	86,4 года		
Медь-64	12,8 ч	Стронций-90	28,4 года	Платина-197	18 ч	Плутоний-239	2,44.10 ⁴ лет		
Цинк-65	245 дней	Стронций-91	9,7 ч	Золото-193	17,44 ч	Плутоний-240	6580 лет		
Цинк-69г	51 мин	Стронций-92	2,6 ч	Золото-196	5,6 дня	Плутоний-241	13 лет		
Цинк-69	14 ч	Иттрий-90	2,68 дня	Золото-198	2,69 дня	Плутоний-242	2,79.10 ⁵ лет		
Германий-71	11,3 дня	Иттрий-91г	50,3 мин	Золото-199	3,15 дня	Америций-241	458 лет		
Галлий-72	14 ч	Иттрий-91	57,5 дня	Ртуть-197г	23 ч	Америций-243	8,0.10 ³ лет		
Мышьяк-73	76 дней	Иттрий-92	3,4 ч	Ртуть-197	2,7 дня	Кюрий-242	162 дня		
Мышьяк-74	17,5 дня	Иттрий-93	11 ч	Ртуть-203	45,8 дня	Кюрий-243	35 лет		
Родий-105	36,5 ч	Цирконий-93	1,1.106 лет	Таллий-200	26,1 ч	Кюрий-244	18 лет		
Палладий-103	17 дней	Цирконий-95	65 дней	Таллий-201	3 дня	Кюрий-245	2,1.10 ⁴ лет		
Палладий-109	13,6 ч	Цирконий-97	17 ч	Цезий-131	10 дней	Кюрий-246	6,6.10 ³ лет		
Серебро-105	39 дней	Ниобий-93m	10 лет	Ксенон-133	5,27 дня	Берклий-249	290 дней		
Серебро-110	270 дней	Ниобий-95	35 дней	Цезий-134г	3,15 ч	Калифорний-249	470 лет		
Серебро-111	7,6 дня	Ниобий-97	74 мин	Цезий-134	2,07 года	Калифорний-250	10,9 года		

Табл.2. Ядерно-физические характеристики некоторых β-радиоактивных ядер.

Элемент	T _{1/2}	E ^β _{max} , МэВ	Элемент	T _{1/2}	E ^β _{max} , МэВ
¹² B	0.02 сек	13.37	⁵⁶ Cr	5.4 мин	1.5
¹¹ C	20.3 мин	0.97	⁵² Mn	5.7 сут	0.57
¹³ N	9.96 мин	1.2	⁵⁶ Mn	2.6 час	2.85
¹⁸ N	0.63 сек	9.4	⁵³ Fe	8.6 мин	3.0

¹⁷ F	66.6 сек	1.74	⁶² Co	1.5 мин	2.88
²⁴ Ne	3.38 мин	1.99	⁶⁵ Ni	2.55 час	2.13
²¹ Na	23 сек	2.52	⁶⁸ Cu	30 сек	3.5
²⁷ Mg	9.5 мин	1.75	⁷¹ Zn	2.4 мин	2.4
²⁸ Al	2.3 мин	2.88	⁶⁶ Ga	9.4 час	4.15
³¹ Si	2.62 час	1.48	⁶⁸ Ga	68.3 мин	1.90
³⁰ P	2.5 мин	3.24	⁶⁵ Ge	30.9 сек	3.7
³¹ S	2.72 сек	4.42	⁷⁹ As	9.1 мин	2.15
³³ Cl	2.5 сек	4.55	⁷³ Se	7.1 час	1.7
³⁷ K	1.2 сек	5.14	⁷⁵ Br	1.7 час	1.7
⁴⁴ Sc	3.9 час	1.47	⁸⁷ Kr	78 мин	3.8
⁴⁵ Ca	163 сут	0.25	⁸⁸ Rb	17.8 мин	5.3
⁵¹ Ti	5.8 мин	2.14	⁹² Y	3.5 час	3.63
⁴⁶ V	0.43 сек	6.03	⁸⁹ Nb	1.9 час	2.9

3. КОММЕРЧЕСКИЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ

Выше мы рассматривали изотопы с научной точки зрения. Однако изотопы сейчас не только компонент науки и техники, они - предмет торговли, в том числе – международной. Перемещение изотопов через границы государств потребовало более «практического» определения, что такое изотоп, что такое радиоактивный изотоп и как его характеризовать с точки зрения международного законодательства. Коротко остановимся на взглядах на эту проблему чиновников Государственного таможенного комитета РФ (Положение о порядке вывоза из Российской Федерации и ввоза в Российскую Федерацию радиоактивных веществ и изделий на их основе, 1996 года с учетом Правил безопасности при транспортировании радиоактивных веществ (ПБТРВ-73)). В этом Положении рассматриваются элементы химические радиоактивные и изотопы радиоактивные (включая делящиеся и воспроизводящие) и их соединения; смеси и отходы, содержащие эти изотопы.

В рассматриваемой здесь сфере, термин изотопы охватывает не только изотопы в их чистом состоянии, но также и химические элементы, природный изотопный состав которых искусственно модифицирован обогащением элементов некоторыми их изотопами (а также обеднение элементов другими изотопами), или превращением в ходе ядерных реакций некоторых изотопов в другие, искусственные изотопы. Например, хлор с атомной массой 35,30, полученный обогащением этого элемента изотопом хлора-35 до содержания последнего 85%, рассматривается как изотоп.

Элементы, состоящие в природе только из одного изотопа (моноизотопные), например, бериллий-9, фтор-19, алюминий-27, фосфор-31, марганец-55 и т.д., не рассматриваются как изотопы, их классифицируют в свободном или связанном состоянии в соответствии с этим состоянием, в более специфических товарных позициях, относящихся к химическим элементам или их соединениям. Однако радиоактивные изотопы этих элементов, полученные искусственно (например, Be¹⁰, F¹⁸, Al²⁹, P³², Mn⁵⁴), рассматриваются как изотопы. Некоторые искусственно полученные химические элементы (обычно с атомным номером выше 92 или трансурановые элементы) не имеют фиксированного изотопного состава - он изменяется в соответствии с методом получения такого элемента. Химические элементы, изотопы, соединения и, вообще, вещества, производящие самопроизвольное излучение, называют радиоактивными.

В товарную позицию «Радиоактивные химические элементы, радиоактивные изотопы и их соединения; смеси и отходы, содержащие эти продукты» попадают радиоактивные химические элементы: технеций, прометий, полоний и все элементы с более высоким атомным числом, такие как астат, радон, франций, радий, актиний, торий, протактиний, уран, нептуний, плутоний, америций, кюрий, берклий, калифорний, эйнштейний, фермий, менделевий, nobелий и лоуренсий. Эти элементы обычно состоят из нескольких изотопов, которые все являются радиоактивными. С другой стороны, имеются элементы, состоящие из смеси стабильных и радиоактивных изотопов, такие как калий, рубидий, самарий, и лютеций, которые вследствие того, что радиоактивные изотопы имеют низкий уровень радиоактивности, рассматриваются как стабильные и не попадают в данную товарную позицию. С другой стороны, те же элементы (калий, рубидий, самарий, лютеций), обогащенные своими радиоактивными изотопами (⁴⁰K, ⁸⁷Rb, ¹⁴⁷Sm, ¹⁷⁶Lu), рассматриваются как радиоактивные изотопы данной товарной позиции. К уже упомянутым природным радиоактивным изотопам добавлены уран-235 и уран-238 и некоторые изотопы таллия, свинца, висмута, полония, радия, актиния или

тория, которые известны под названиями, отличающимися от названий соответствующих элементов. Эти названия скорее связаны с названием того элемента, из которого они получились при радиоактивном превращении. Так, висмут-210 - RaE, полоний-212 - ThC и актиний-228 - мезоторий.

Химические элементы, которые обычно стабильны, тем не менее могут становиться радиоактивными после их бомбардировки частицами, выходящими из ускорителя частиц и имеющими большую энергию, или после поглощения нейтронов в ядерном реакторе. Трансформированные таким образом элементы называются искусственными радиоактивными изотопами. Кроме урана-233 и изотопов плутония, некоторые из наиболее важных таких элементов следующие: водород-3 (тритий), углерод-14, натрий-24, фосфор-32, сера-35, калий-42, кальций-45, хром-51, железо-59, кобальт-60, криптон-85, стронций-90, иттрий-90, палладий-109, иод-131 и 132, ксенон-133, цезий-137, туллий-170, иридий-19, золото-198 и полоний-210. Радиоактивные химические элементы и радиоактивные изотопы самопроизвольно переходят в более стабильные изотопы или элементы.

Радиоактивные химические элементы и изотопы входят в данную товарную позицию, даже если они смешаны вместе или с другими радиоактивными соединениями, или с нерадиоактивными соединениями и материалами (например, с отработанными облученными мишенями и радиоактивным сырьем), при условии, что удельная радиоактивность продукта больше, чем 74 беккереля/грамм (0,002 микрокюри/грамм).

Радиоактивные химические элементы и изотопы данной товарной позиции часто используются в форме соединений или продуктов, которые мечены (т.е., содержат молекулы с одним или более радиоактивными атомами). Такие соединения остаются в этой товарной позиции, даже если они растворены, диспергированы, смешаны с другими радиоактивными или нерадиоактивными материалами. Неорганические или органические соединения, состоящие из радиоактивных изотопов и их растворов, также попадают в данную товарную позицию, даже если удельная радиоактивность ниже 74 беккереля/грамм (0,002 микрокюри/грамм); с другой стороны, сплавы, дисперсии, керамические продукты и смеси, содержащие радиоактивные вещества попадают в данную товарную позицию, если их удельная радиоактивность больше, чем 74 беккереля/грамм (0,002 микрокюри/грамм).

Наиболее значимые радиоактивные соединения следующие: 1) соли радия, используемые в качестве источника излучения для лечения раковых заболеваний и для некоторых физических опытов. 2) соединения радиоактивных изотопов. Искусственные радиоактивные изотопы и их соединения используются в промышленности для радиографии металлов, для измерения толщины листовых металлов, для измерения уровня жидкости контейнерах, для ускорения вулканизации; для иницирования полимеризации или прививки органических соединений, для производства светящихся красок, для часовых циферблатов, инструментов и т.п.; в медицине для диагностики или лечения некоторых болезней (кобальт-60, иод-131, золото-198, фосфор-32 и т.п.); в сельском хозяйстве для стерилизации сельскохозяйственных продуктов, для предотвращения прорастания семян; для исследования применения удобрений или поглощения их растениями, для создания генетических мутаций с целью улучшения видов и пород (кобальт-60, цезий-137, фосфор-32 и т.д.); в биологии для исследования функционирования и развития некоторых животных и растительных органов (тритий, углерод-14, натрий-24, фосфор-32, сера-35, калий-42, кальций-45, стронций-90, иод-131 и т.д.); в физических или химических исследованиях.

Из радиоактивных отходов наиболее важные с точки зрения вторичного использования следующие: 1) облученная или содержащая тритий тяжелая вода: после различного времени пребывания в реакторе 2) отработанные топливные элементы, с очень высоким уровнем радиоактивности,

Перейдем теперь к делящимся и воспроизводимым химическим элементам.

Уран в природном состоянии состоит из трех изотопов: урана-238, который составляет 99,28 % всей массы, урана-235 (0,71%) и незначительного количества (0,006 %) урана-234. Природный уран можно считать как делящимся элементом (благодаря содержанию урана-235), так и воспроизводящим (благодаря содержанию урана-238). Уран выделяют из урановой смолки, уранинита, отунита, браннерита, карнотита или торбернита. Он также извлекается из других вторичных ресурсов, таких как отходы производства суперфосфата или золотодобывающих производств. Уран - слабо радиоактивный элемент, очень тяжелый (удельная плотность 19) и твердый. Он имеет блестящую серебристо-серую поверхность, но темнеет в контакте с кислородом воздуха, образуя оксиды. В порошкообразном виде он окисляется и быстро возгорается при контакте с воздухом. Уран обычно продается в форме болванок, пригодных для металлообработки (чтобы получить бруски, стержни, трубы, листы, проволоку и т.п.).

Торий. Поскольку торит и орангит, весьма богатые торием, встречаются в природе весьма редко, торий в основном получают из монацита, который содержит также редкоземельные металлы. Неочищенный торий представляет собой крайне пирофорный серый порошок. Тяжелые, серо-стального цвета чушки тория (удельная плотность 11,5) довольно тверды (хотя мягче, чем уран) и быстро окисляются на воздухе. Эти болванки прокатывают, экструдуют или протягивают с получением листов, брусков, стержней, труб и т.п.

Природный торий состоит, по существу, из изотопа тория-232. Торий и некоторые сплавы тория используются как воспроизводящие материалы в ядерных реакторах. Торий-магниево-вольфрамовые сплавы применяют в авиационной промышленности и в производстве термоионных устройств. Изделия, выполненные из тория, исключаются из данной товарной позиции.

Промышленный плутоний получают облучением урана-238 в ядерных реакторах. Это очень тяжелый (удельная плотность 19,8) радиоактивный и высоко токсичный элемент. По виду он подобен урану, аналогичен и по окисляемости. Плутоний поставляется в таком же виде, как и обогащенный уран и требует величайшей осторожности при обращении. Делящиеся изотопы включают: 1) уран-233: его получают в ядерных реакторах из тория-232, который превращается последовательно в торий-233, протактиний-233 и уран-233; 2) уран-235: это единственный делящийся изотоп урана, который встречается в природе; 3) плутоний-239: его получают в ядерных реакторах из урана-238, который последовательно превращается в уран-239, нептуний-239 и плутоний-239.

Имеются некоторые изотопы трансплутониевых элементов, такие как калифорний-252, америций-241, кюрий-242 и кюрий-244, которые могут расщепляться и которые могут быть использованы как интенсивный источник нейтронов. Из воспроизводящих изотопов, кроме тория-232, следует отметить обедненный уран. Этот металл является побочным продуктом производства урана, обогащенного ураном-235. Благодаря его гораздо меньшей стоимости и доступности в больших количествах, он заменяет природный уран, в частности, как воспроизводящий материал, как защитный экран против радиации, как тяжелый металл для маховиков, а также в производстве абсорбирующих составов (газопоглотителей), используемых для очистки некоторых газов. Изделия из урана, обедненного ураном-235, исключаются из данной товарной позиции.

4. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Изотопные эффекты – неидентичность свойств изотопов данного элемента, обусловленная различием масс изотопных атомов (атомных весов).

Изотопные эффекты проявляются в различии любых свойств изотопов, кроме радиоактивных. Однако, поскольку для изотопов большинства элементов (за исключением наиболее легких) относительное различие в атомных весах изотопов невелико, то изотопные эффекты для этих элементов выражены слабо. Даже для легких элементов второго периода Периодической таблицы элементов (Li-Ne) относительные различия в атомных весах изотопов не превышают 35%; для третьего периода (Na-Ar) они не превышают 20%, для четвертого (K-Kr) и пятого (Rb-Xe) периодов – 15%; для более тяжелых элементов она всегда менее 10%. Лишь для элементов первого периода (H и He) относительные различия в массах изотопных атомов весьма велики – для водорода максимальное различие достигает 200%, а для гелия – 100%.

Зависимость оптических спектров от массы изотопа получила название изотопического сдвига.

Изотопический сдвиг - сдвиг друг относительно друга уровней энергии и спектральных линий атомов различных изотопов одного хим. элемента; проявляется также во вращательных и колебательных спектрах молекул, содержащих различные изотопы одного элемента. Может быть обусловлен двумя причинами: движением ядра относительно центра инерции атома (эффект массы) и обменным взаимодействием атомных электронов, имеющим квантовый характер. Изотопический сдвиг положителен, когда длина волны спектральной линии уменьшается с ростом массы ядра. Различие длин волн, вызванное изотопическим сдвигом, используется в лазерном разделении изотопов.

Неодинаковые атомные веса изотопов обуславливают определенные различия таких свойств изотопных соединений, как плотность, вязкость, показатель преломления, коэффициент диффузии, удельный заряд ионов и др. При этом отношение плотностей изотопных соединений достаточно точно совпадает с отношением их молекулярных весов, а удельные заряды изотопных ионов обратнопропорциональны их молекулярным весам. Кроме того, различие масс изотопных атомов вызывает изменение уровней поступательной, вращательной и колебательной энергии молекул при их изотопном замещении, что приводит к различию колебательно-вращательных спектров изотопных соединений.

Изменение энергетических уровней при изотопном замещении, в свою очередь, вызывает изменение термодинамических свойств, таких, как теплоемкость, теплопроводность, теплоты испарения и плавления, температуры кипения и плавления и др. Так, например, отношение давлений H_2 и D_2 составляет 2,448 при $-251,1^\circ$. Что касается химических свойств изотопных соединений, то они остаются в основном неизменными, т.к. масса атома не влияет на его электронную конфигурацию, определяющую химические свойства. Однако термодинамическая неравноценность изотопных соединений приводит к неравномерному распределению изотопов при равновесии изотопного обмена (термодинамический изотопный эффект), а также к преимущественной адсорбции одной из изотопных форм на сорбенте. Кроме того, термодинамическая неравноценность исходных изотопных соединений в сочетании с аналогичной неравноценностью

переходных состояний (активных комплексов) при химических реакциях изотопных соединений обуславливает различие в скоростях протекания этих реакций (кинетический изотопный эффект).

Поскольку термодинамические и кинетические изотопные эффекты зависят от различий колебательно-вращательных и поступательных энергетических уровней изотопных молекул, то можно рассчитать указанные изотопные эффекты статистическими методами. Термодинамические изотопные эффекты, выраженные отклонениями от единицы коэффициента равновесного распределения изотопов, для изотопного обмена водорода в случае трития и протия могут максимально достигать при 20° 16-18-кратного значения; а в случае дейтерия и протия – 8-9 кратного значения; в случае тяжелых элементов они не превышают 1%. Кинетические изотопные эффекты, выражающиеся отношением констант скоростей химических реакций для различных изотопных соединений, в случае изотопов водорода также могут быть очень велики. Так, например, отношение констант скоростей синтеза бромистого водорода и бромистого дейтерия равно 5. для изотопов всех других элементов отклонения этого отношения от единицы никогда не превышает 50%.

В основе использования изотопов в качестве меченых атомов лежит их химическая и физико-химическая идентичность. Фактически же всегда имеют место различия в свойствах изотопов, характеризующиеся значениями изотопного эффекта. Таким образом, значение изотопного эффекта позволяет вносить поправки на различие свойств изотопов при их использовании в качестве меченых атомов. Очевидно, что учет соответствующих поправок имеет существенное значение лишь при работе с изотопами легких элементов и особенно водорода.

Различия в свойствах изотопов позволяют разделять изотопы и определять их содержание в изотопных смесях. Любой способ разделения изотопов, а также количественный анализ стабильных изотопов основаны на наличии изотопного эффекта (при этом метод разделения тем эффективнее, чем больше соответствующий изотопный эффект). Так, ректификационный метод разделения основан на различии в давлениях пара изотопных соединений. Методы разделения с использованием реакций изотопного обмена основаны на термодинамическом изотопном эффекте. Имеются методы разделения изотопов, основанные на кинетическом изотопном эффекте, как, например, электрохимический метод получения тяжелой воды.

5. АНАЛИЗ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

Анализ изотопного состава – определение содержания данных изотопов в элементе или его соединении.

Анализ смесей радиоактивных изотопов – достаточно простая задача, решаемая методами радиометрии и ядерной спектроскопии. Анализ стабильных изотопов – более сложная проблема.

Анализ необходим в случае применения стабильных изотопных индикаторов, для контроля разделения и концентрирования изотопов, при определении геологического возраста и генезиса пород изотопными методами и т.п. Химические различия изотопов слишком малы для возможности их применения в изотопном анализе. Пользуются зависимостью разных физических свойств от изотопного состава или, реже, специфическими ядерными реакциями, возникающими при воздействии ионизирующего излучения на данный изотоп.

Наиболее универсальный и распространенный способ – применение масс-спектрометра с электрической регистрацией интенсивностей ионных пучков изотопов, разделенных в электрических и магнитных полях после ионизации образца электронным ударом или др. методами. В обычных серийных приборах можно определить изотопный состав с точностью 1-0,1% в образце, где содержание данного элемента не превышает долей мг.

Масс-спектральные приборы – приборы, предназначенные для анализа химического и изотопного состава нейтральных веществ и ионизованных газов, для исследования структуры молекул, определения масс ядер и т.д. Действие основано на разделении ионов исследуемого вещества по величинам m/e (отношение массы иона к его заряду e) и измерения этих величин и токов разделенных ионов.

Масс-спектрометрия – способ исследования вещества путем определения массы (чаще – отношения m/e) и относительного количества ионов, получаемых из исследуемого вещества или уже присутствующих в изучаемой смеси.

Более грубы различные спектральные методы, основанные на изотопных смещениях энергетических уровней атомов и молекул. Спектр смеси изотопов представляет наложение спектров отдельных изотопов с соотношениями интенсивностей, отвечающими изотопному составу. Чаще всего применяют полосатые молекулярные спектры в видимой или УФ области или колебательные ИК-спектры. Пользуются также вращательными микроволновыми спектрами в области 10^4 - 10^5 Мгц и спектрами ядерного магнитного резонанса.

Очень малые содержания изотопа можно определить с большой чувствительностью, но не очень большой относительной точностью, методом активационного анализа, например, ^{17}O по характерному позитронному излучению ^{18}F , образовавшегося при облучении пробы дейтронами по реакции $^{17}\text{O}(d,n)^{18}\text{F}$.

Отношение H:D можно также находить по поглощению медленных нейтронов, для которых сечение захвата протонами во много раз больше, чем дейтронами.

Спектральные и масс-спектрометрические методы имеют то преимущество, что они не требуют такой тщательной очистки образца, как при измерении физических констант, и часто позволяют находить не только суммарное содержание данного изотопа, но и соотношение концентраций молекул с разным изотопным замещением в образце, например, C₆D₆, C₆D₅,...C₆H₆ в дейтеробензоле.

6. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

6.1 Общие замечания

Изотопов разделение – разделение смеси изотопных веществ на компоненты, содержащие отдельные изотопы.

Чаще всего разделение изотопов на отдельные изотопы сводится к выделению из смеси одного из изотопных веществ или просто к концентрированию этого вещества в смеси. Примером может служить извлечение ⁶Li, ²³⁵U, D. **Разделение изотопов** всегда сопряжено со значительными трудностями, т.к. изотопы, представляющие собой незначительно отличающиеся по массе вариации одного элемента, химически ведут себя практически одинаково. Все же скорость прохождения некоторых реакций отличается в зависимости от изотопа элемента, кроме того, можно использовать различие в их физических свойствах, например, в массе. Для разделения изотопов используют различия физических или химических свойств веществ, обусловленные различием в их изотопном составе.

Методы разделения изотопов основаны на различиях в свойствах изотопов и их соединений, связанных с различием масс их атомов (изотопные эффекты). Для большинства элементов относительная разность масс изотопов весьма мала, малы и изотопные эффекты. Этим определяется сложность задачи.

Во всякой разделит, установке исходная смесь делится не менее чем на две фракции, одна из которых обогащается концентрируемым изотопом за счет других. Эффективность работы разделит, установки определяется её производительностью G и коэффициентом разделения α . Для смеси двух изотопов

$$\alpha = \frac{C'}{1-C'} \cdot \frac{1-C''}{C''} \quad (1)$$

где C' и $(1-C')$ - относительные содержания лёгкого и тяжёлого изотопов в обогащенной смеси, а C'' и $(1-C'')$ - в первичной смеси.

Если $\alpha > 1$, что имеет место для большинства методов, то обычно пользуются коэффициентом обогащения $\varepsilon = \alpha - 1$.

Повышение α обычно связано с уменьшением G . Поэтому методы, обеспечивающие большие α , не всегда оказываются экономически выгодными. Выбор метода определяется свойствами элемента, содержанием в смеси концентрируемого изотопа, заданной степенью разделения $q = \alpha^N$, (N - число ступеней разделения).

Различают молекулярно-кинетические, физико-химические и электромагнитные методы изотопного разделения. Первые два метода основаны на различии средне статистических свойств изотопных соединений, обусловленном разницей масс изотопов. Для этих методов α , как правило, невелики, а G могут быть большими. Электромагнитные методы основаны на различном поведении изотопов в электрических и магнитных полях. Как правило, эти методы позволяют получить высокие значения α при малых G в одном цикле разделения изотопов.

Для большинства методов α лишь немного больше единицы, поэтому для получения высокой изотопной концентрации единичную операцию разделения изотопов приходится многократно повторять. Только при электромагнитном разделении α составляет 10-1000 за 1 цикл разделения. Выбор метода разделения изотопов зависит от свойств разделяемого вещества, требуемой степени разделения, необходимого количества изотопов, экономичности процесса (при значительном масштабе производства изотопов) и т. п.

Для изучения свойств изотопов и для их применения в научных и прикладных целях требуется их получение в более или менее заметных количествах. В обычных масс-спектрометрах достигается практически полное разделение изотопов, однако количество их ничтожно мало. Поэтому усилия ученых и инженеров были направлены на поиски других возможных методов разделения изотопов. В первую очередь были освоены физико-химические методы разделения, основанные на различиях в таких свойствах изотопов одного и того же элемента, как скорости испарения, константы равновесия, скорости химических реакций и

т.п. Наиболее эффективными среди них оказались методы ректификации и изотопного обмена, которые нашли широкое применение в промышленном производстве изотопов легких элементов: водорода, лития, бора, углерода, кислорода и азота. Другую группу методов образуют так называемые молекулярно-кинетические методы: газовая диффузия, термодиффузия, масс-диффузия (диффузия в потоке пара), центрифугирование.

В соответствии с используемым изотопным эффектом существуют различные методы разделения изотопов: газовая диффузия (различия в коэффициентах диффузии), жидкостная термодиффузия (различие коэффициентов термодиффузии), ректификация или дистилляция (различие давлений пара), химический обмен (неравномерное распределение изотопов при изотопическом обменном равновесии), кинетический метод (различие констант скоростей химических реакций), газовое центрифугирование (различие плотностей), электромагнитный метод (различие удельных зарядов ионов), AVLIS (испарение с использованием лазера) и электролиз.



Рис.1. Газодиффузионный завод для производства ^{235}U в Ок-Ридже (США).

В связи с потребностью для нужд ядерной энергетики больших количеств таких изотопов, как дейтерий ^{235}U , многие методы разделения изотопов получили промышленное использование: метод диффузии – для выделения ^{235}U с применением газообразного UF_6 , методы ректификации, химического обмена и электролиза для выделения дейтерия. Промышленное значение имеет разделение изотопов

лития.

Однократная операция разделения изотопов приводит лишь к небольшому обогащению разделяемой смеси по требуемому изотопу, что связано с малыми значениями изотопных эффектов. Поэтому для полного выделения или значительного концентрирования одного из изотопных веществ операцию разделения многократно повторяют в ступенчатом разделительном каскаде. Ступень каскада представляет собой один или несколько параллельно соединенных разделительных аппаратов; ступени соединены между собой последовательно. Поскольку исходное содержание выделяемого изотопного вещества обычно мало, то поток исходной смеси, проходящей через каскад, очень велик по сравнению с количеством получаемого продукта.

Поток исходной смеси подается на первую ступень каскада. В результате операции разделения он разбивается на два потока: обедненный – удаляемый из каскада, и обогащенный – подаваемый на 2-ю ступень. На 2-й ступени обогащенный поток вторично подвергается разделению: обогащенный поток 2-й ступени поступает на 3-ю, а ее обедненный поток возвращается на предыдущую (1-ю) и т.д. С последней ступени каскада отбирается готовый продукт с требуемой концентрацией заданного изотопа. Поток смеси, протекающий по каскаду от предыдущих ступеней к последующим, называется прямым, или обогащаемым, а протекающий в обратном направлении – возвратным, или обедняемым.

Замечание. На производительность подобной каскадной системы влияют две причины: степень обогащения на каждой из ступеней и потери искомого изотопа в отходном потоке. Поясним второй фактор. На каждой из стадий обогащения поток разделяется на две части - обогащенную и обедненную нужным изотопом. Поскольку степень обогащения чрезвычайно низка, суммарная масса изотопа в отработанной породе может легко превысить его массу в обогащенной части. Для исключения такой потери ценного сырья обедненный поток каждой последующей ступени попадает снова на вход предыдущей. Исходный материал не поступает на первую стадию каскада. Он вводится в систему сразу на некоторую, n -ю ступень. Благодаря этому с первой ступени выводится в утиль сильно обедненный по основному изотопу материал.

Количество произведенного обогащенного материала зависит от желаемой степени обогащения и обеднения выходных потоков. Если исходное вещество имеется в большом количестве и дешево, то производительность каскада можно увеличить за счет отбрасывания вместе с отходами и большого количества неизвлеченного полезного элемента (пример - производство дейтерия из обычной воды). При необходимости достигается большая степень извлечения изотопа из материала-сырца (например, при обогащении урана или плутония).

Выбор метода разделения изотопов зависит от величины лежащего в его основе изотопного эффекта, определяющего значение коэффициента разделения, а также от экономических показателей: затрата энергии,

стоимость аппараты, производительность, надежность и др. В **Табл.3** на примере трех видов изотопов проведено сравнение методов разделения изотопов для водорода, углерода и урана.

Табл. 3 Эффективности различных методов разделения водорода, углерода и урана:

Метод разделения	H/D	C-12/13	U-235/238
Химическое обогащение	1.2-3	1.02	1.0015
Дистилляция	1.05-1.6	1.01	-
Газовая диффузия	1.2	1.03	1.00429
Центрифугирование (250 м/с)	1.01	1.01	1.026
Центрифугирование (600 м/с)	-	-	1.233
Электролиз	7	-	-

Методы изотопного разделения имеют особенности, определяющие области их наиболее эффективного применения. При изотопном разделении лёгких элементов с массовыми числами около 40 экономически более выгодны и эффективны дистилляция, изотопный обмен и электролиз. Для разделения изотопов тяжёлых элементов применяются диффузионный метод, центрифугирование и электромагнитное разделение. Однако газовая диффузия и центрифугирование могут быть использованы, если имеются газообразные соединения элементов. Поскольку таких соединений мало, реальные возможности этих методов пока ограничены. Термодиффузия позволяет разделять изотопы как в газообразном, так и в жидком состоянии, но при разделении изотопов в жидкой фазе α мало. Электромагнитный метод обладает большим α , но имеет малую производительность и применяется главным образом при ограниченных масштабах производства изотопов.

В последнее время активно разрабатывается плазменная технология разделения изотопов, основанная на ионно-циклотронном резонансе.

Важнейшая технология, реализованная на практике – разделение изотопов урана-235 и урана-238. Методы газовой диффузии, основанные на различной скорости диффузии изотопных компонентов в высокодисперсных пористых средах, были использованы в годы второй мировой войны при организации промышленного производства разделения изотопов урана в США в рамках так называемого Манхэттенского проекта по созданию атомной бомбы. Для получения необходимых количеств урана, обогащенного до 90% легким изотопом ^{235}U – главной «горючей» составляющей атомной бомбы, были построены заводы, занимавшие площади около четырех тысяч гектар. После войны в СССР были построены заводы по производству обогащенного урана для военных целей, также основанные на диффузионном методе разделения. В последние годы этот метод уступил место более эффективному и менее затратному методу центрифугирования.

6.2 Газовая диффузия

Диффузия газов через пористые перегородки при пониженном давлении является одним из важнейших методов разделения тяжелых, а также многих легких изотопов. Метод газовой диффузии использует различие в скоростях движения различных по массе молекул газа. Понятно, что он будет подходить только для веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Газообразное соединение разделяемого элемента при достаточно низких давлениях $\sim 0,1 \text{ н/м}^2$ ($\sim 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$) «прокачивается» через пористую перегородку, содержащую до 10^6 отверстий на 1 см^2 . Лёгкие молекулы проникают через перегородку быстрее тяжёлых, так как скорости молекул обратно пропорциональны квадратному корню из их молекулярного веса. В результате газ обогащается лёгкой компонентой по одну сторону перегородки и тяжёлой — по другую.

Поясним принцип действия метода газовой диффузии.

При различных скоростях движения молекул, если заставить их двигаться через тонкую трубочку, более быстрые и легкие из них обгонят более тяжелые. Для этого трубка должна быть настолько тонка, чтобы молекулы двигались по ней поодиночке. Таким образом, ключевой момент здесь - изготовление пористых мембран для разделения. Они должны не допускать утечек, выдерживать избыточное давление. Поскольку легкий изотоп диффундирует быстрее, чем тяжелый, то газ, прошедший через пористую перегородку, обогащается легким изотопом. Для некоторых легких элементов степень разделения может быть достаточно велика, но для урана - только 1.00429 (выходной поток каждой ступени обогащается в 1.00429 раза). Поэтому газодиффузионные обогатительные предприятия - циклопические по размерам, состоящие из тысяч ступеней обогащения.

Исходя из обратно пропорциональной зависимости квадрата средней скорости теплового движения молекул от их массы, можно показать, что максимальный коэффициент разделения изотопных молекул при их диффузии через пористые перегородки определяется выражением

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \quad (2)$$

где M_1 и M_2 – молекулярные веса легкой и тяжелой изотопных молекул.

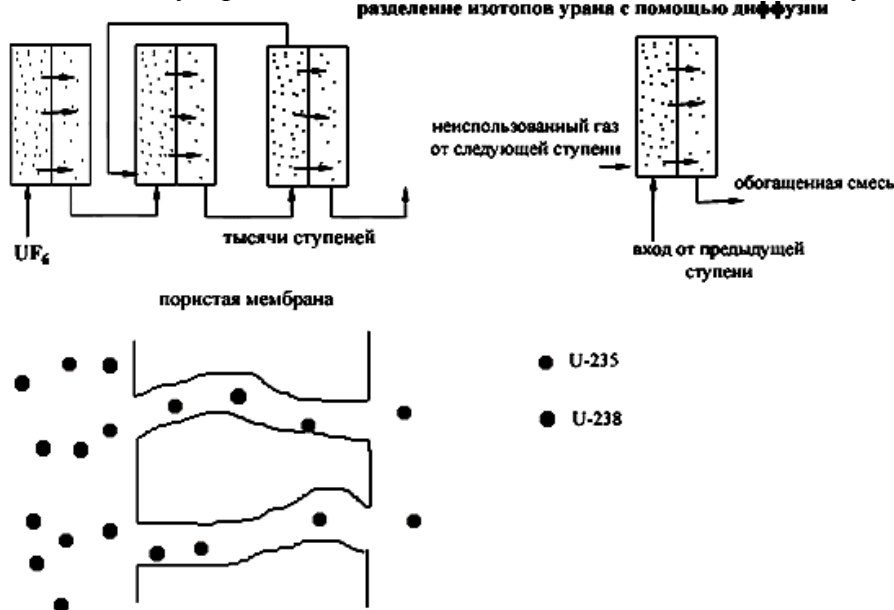


Рис. 2. Схема метода газовой диффузии

Этот метод разделения изотопов дает малые коэффициенты разделения, но легко позволяет провести каскадирование. Таким образом, в общем можно получить большой коэффициент разделения.

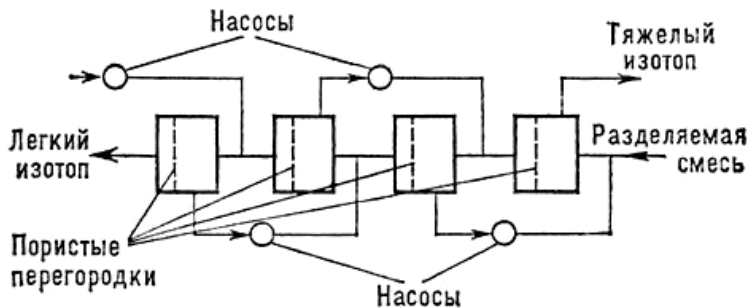


Рис.3. Блок-схема аппаратуры для разделения изотопов методом газовой диффузии

Если разница в молекулярных массах очень мала, то необходимо повторение этого процесса тысячи раз. Количество операций разделения n определяется соотношением:

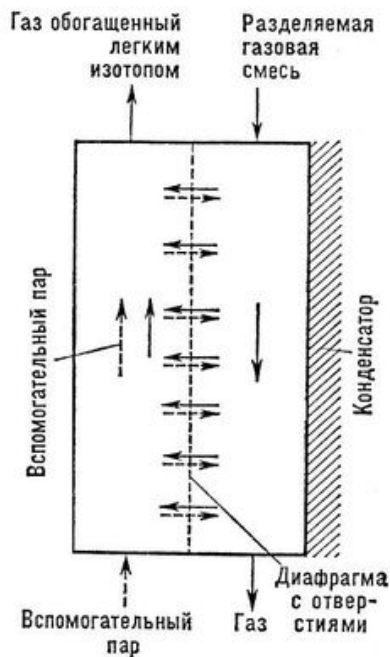
$$q = \alpha^n, \quad (3)$$

где q - необходимая степень разделения. На этом методе основана работа гигантских газодиффузионных заводов для получения ^{235}U из газообразного UF_6 ($\alpha \sim 1,0043$). Для получения необходимой концентрации ^{235}U требуется около 4000 единичных операций разделения.

Диффузионный разделительный каскад состоит из многих ячеек (ступеней). Каждая ячейка – камера разделена на две части пористой перегородкой, по одну сторону которой нагнетается насосом газообразная изотопная смесь. Размер пор – порядка длины свободного пробега данных молекул при используемом давлении. Часть смеси проходит через перегородку и при этом обогащается легким компонентом, т.к. скорость его диффузии больше. Из одной части камеры выводится обогащенный поток, из другой – обедненный. Оба потока поступают на соответствующие ступени каскада для дальнейшего разделения. Используется также диффузия разделяемой смеси в каком-либо постороннем газе (или лучше в паре), который легко потом отделить от смеси конденсацией. Смесь подается в струю пара, и часть ее с большим содержанием легкого компонента диффундирует против потока пара.

6.3 Диффузия в потоке пара (противопоточная масс-диффузия)

Разделение изотопов происходит в цилиндрическом сосуде (колонне), перегородженном вдоль оси диафрагмой, содержащей около 10^3 отверстий на 1 см^2 . Газообразная изотопная смесь движется навстречу потоку вспомогательного пара. Вследствие градиента (перепада) концентрации газа и пара в поперечном сечении цилиндра и большего коэффициента диффузии для лёгких молекул происходит обогащение лёгким изотопом части газа, прошедшего сквозь поток пара в левую часть цилиндра. Обогащённая часть выводится из верхнего конца цилиндра вместе с основным потоком пара, а оставшаяся в правой половине часть газа движется вдоль диафрагмы и отводится из аппарата. Пар, проникший в правую часть, конденсируется. На разделительных установках, состоящих из нескольких десятков последовательно



соединённых диффузионных колонок с испаряющейся жидкостью (ртуть, ксилол и др.), разделяются в лабораторных масштабах (до 1 кг) изотопы неона, аргона, углерода, криптона, серы.

Рис.4. Схема устройства для разделения изотопов методом масс-диффузии.

6.4 Термодиффузия

В этом случае опять же, используется различие в скоростях движения молекул. Более легкие из них при существовании разницы температуры имеют свойство оказываться в более нагретой области. Коэффициент разделения зависит от отношения разницы массы изотопов к общей массе и больший для легких элементов. Термодиффузионный процесс проводят в пустотелых колонках с охлаждаемыми стенками и с раскаленной проволокой, протянутой в центре вдоль колонны. Такая колонна в зависимости от ее высоты равноценна многим последовательно соединенным ступеням. Прямой и возвратный потоки в колонне обеспечиваются естественными конвекционными токами (вдоль раскаленной проволоки ток направлен вверх, а вдоль стенок – вниз).

Между потоками в каждом поперечном сечении протекают термодиффузионные процессы, последовательное наложение которых приводит к накоплению тяжелого изотопа внизу колонны, а более легкого – наверху. Несмотря на свою простоту, в этом методе требуются большие энергозатраты для создания и поддержания нагрева. Поэтому широко не применяется.

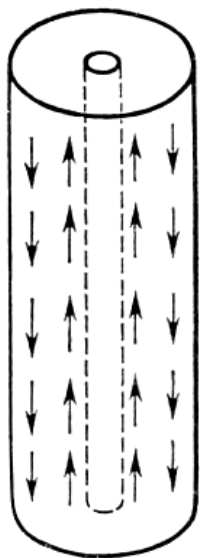


Рис.5. Схема термодиффузионной разделительной колонки.

Обычно термодиффузионная разделительная колонка состоит из двух коаксиально расположенных труб, в которых поддерживаются различные температуры. Разделяемая смесь вводится между ними. Перепад температур ΔT между поверхностями труб создаёт диффузионный поток, что приводит к появлению разности концентрации изотопов в поперечном сечении колонки. Одновременно перепад температур приводит к возникновению конвективных вертикальных потоков газа. Вследствие этого более лёгкие изотопы накапливаются у горячей поверхности внутренней трубы и движутся вверх. Коэффициент разделения

$$\alpha = 1 + \gamma \frac{\Delta T}{T} \quad (4)$$

где γ - постоянная термодиффузии, зависящая от относительной разности масс изотопов, а $T = (T_1 + T_2)/2$. Термодиффузионный метод позволяет разделять изотопы как в газообразной, так и в жидкой фазе. Возможный ассортимент разделяемых изотопов шире, чем при разделении методом газовой диффузии или диффузии в потоке пара. Но для жидкой фазы α мало. Метод удобен при разделении изотопов в лаборатории из-за простоты, отсутствия вакуумных насосов и т. д.

Этим методом был получен Ne с содержанием 0,2% ^3He (в природной смеси $1,5 \cdot 10^{-5}\%$), изотопы ^{18}O , ^{15}N , ^{13}C , ^{20}Ne , ^{22}Ne , ^{35}Cl , ^{84}Kr , ^{86}Kr с концентрацией $> 99,5\%$. Термодиффузия использовалась в промышленном масштабе в США для предварительного обогащения ^{235}U перед окончательным разделением его на электромагнитной установке. Термодиффузионный завод состоял из 2142 колонн высотой 15 м.

6.5 Газовое центрифугирование

Впервые эта технология была разработана в Германии, во время второй мировой, но промышленно нигде не применялась до начала 60-х. Разделение осуществляется за счет различия центробежных сил, действующих на молекулы разных масс (**Рис.6**). Компоненты изотопной смеси, заполняют ротор центрифуги, который представляет собой тонкостенный и ограниченный сверху и снизу цилиндр, вращающийся с очень высокой скоростью в вакуумной камере. В центрифуге, вращающейся с большой окружной скоростью (100 м/сек), более тяжёлые молекулы под действием центробежных сил концентрируются у периферии, а лёгкие молекулы — у ротора центрифуги. Поток пара во внешней части с тяжёлым изотопом направлен вниз, а во

внутренней с лёгким изотопом — вверх. Соединение нескольких центрифуг в каскад обеспечивает необходимое обогащение изотопов. Сотни тысяч соединенных в каскады центрифуг, ротор каждой из которых совершает более тысячи оборотов в секунду, используются в настоящее время на современных разделительных производствах как в России, так и в других развитых странах мира.

Большое преимущество центрифугирования состоит в зависимости коэффициента разделения от абсолютной разницы в массе, а не от отношения масс. Центрифуга одинаково хорошо работает и с легкими и с тяжелыми элементами. Поэтому центрифугирование пригодно для разделения изотопов и тяжёлых элементов. Степень разделения пропорциональна квадрату отношения скорости вращения к скорости молекул в газе. Отсюда очень желательно как можно быстрее раскрутить центрифугу. Типичные линейные скорости вращающихся роторов 250-350 м/с, и до 600 м/с в усовершенствованных центрифугах. Типичный коэффициент сепарации - 1.01 - 1.1.

Применяется противоточная газовая центрифуга, в которой смесь циркулирует, двигаясь вверх, вдоль оси вращения в центральной части, и вниз – по периферии. Такая центрифуга – аппарат колоночного типа с многократным повторением элементарного разделительного эффекта (в каждом поперечном сечении) вдоль направления прямого и возвратного потоков.

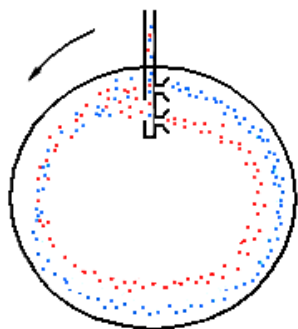


Рис.6 Схема метода газового центрифугирования

Центрифугирование использовано для разделения изотопов углерода (в виде CCl_4), криптона, ксенона и урана (в виде UF_6).

По сравнению с газодиффузионными установками этот метод имеет уменьшенное энергопотребление, большую легкость в наращивании мощности. Недостаток метода – низкая производительность центрифуг и необходимость обеспечения очень больших угловых скоростей (порядка 60000 об/мин). В настоящее время газовое центрифугирование – основной метод разделения изотопов урана необходимых для обеспечения работы ядерных реакторов атомных электростанций.

Центрифуги используются также необходимого для обеспечения работы ядерных реакторов атомных электростанций для производства изотопов примерно тридцати химических элементов средней части периодической системы.

6.6 Электромагнитное разделение.

Метод электромагнитного разделения основан на различном действии магнитного поля на заряженные частицы различной массы. По сути дела такие установки, называемые калютронами, являются огромными масс-спектрометрами. Ионы разделяемых веществ, двигаясь в сильном магнитном поле, закручиваются с радиусами, пропорциональными их массам и попадают в приемники, где и накапливаются (**Рис.7**).



Рис.7. Схема метода электромагнитного разделения.

Вещество, изотопы которого требуется разделить, помещается в тигель ионного источника, испаряется и ионизуется. Ионы вытягиваются из ионизационной камеры сильным электрическим полем, формируются в ионный пучок и попадают в вакуумную разделительную камеру, помещенную в магнитное поле H , направленное перпендикулярно движению ионов. Под действием магнитного поля ионы движутся по окружностям с радиусами кривизны, пропорциональными корню квадратному из отношения массы иона M к его заряду e . Вследствие этого радиусы траектории тяжёлых и лёгких ионов отличаются друг от друга. Это позволяет собирать ионы различных изотопов в приёмники, расположенные в фокальной плоскости установки.

Этот метод позволяет разделять любые комбинации изотопов, обладает очень высокой степенью разделения. Обычно достаточно двух проходов для получения степени обогащения выше 80% из бедного вещества (с исходным содержанием желаемого изотопа менее 1%).

Производительность электромагнитных установок определяется значением ионного тока и эффективностью улавливания ионов. На больших установках ионный ток колеблется от десятков до сотен $ма$, что даёт возможность получать до нескольких граммов изотопов в сутки (суммарно по всем изотопам). В лабораторных сепараторах производительность в 10 - 100 раз ниже.

Электромагнитный метод характеризуется высоким α и возможностью одновременного разделения всех изотопов данного элемента. Обычно на больших промышленных установках для одной ступени

разделения $\alpha \sim 10\text{—}100$, в лабораторных - в 10-100 раз выше. В большинстве случаев при разделении электромагнитным методом достаточно одной ступени, редко производится повторное разделение

предварительно обогащенных изотопных материалов для получения изотопов особо высокой частоты. Основной недостаток метода - относительно низкая производительность, высокие эксплуатационные затраты, значительные потери разделяемого вещества.

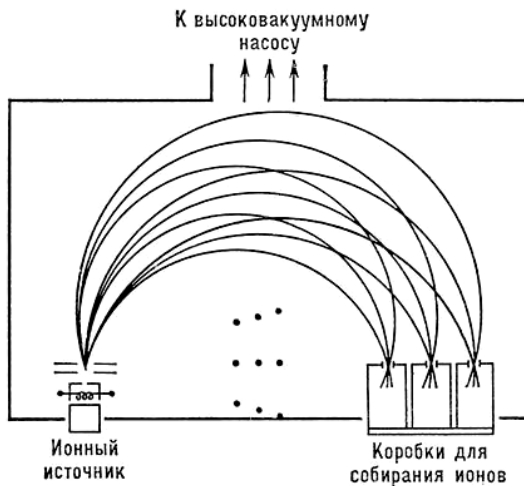


Рис.8. Схематическое изображение электромагнитного разделительного устройства; точки показывают направление магнитного поля, перпендикулярное плоскости рисунка.

Электромагнитное разделение плохо приспособлено для промышленного производства: большая часть веществ осаждается внутри калютрона, так что его приходится периодически останавливать на обслуживание. Остальные недостатки - большое энергопотребление, сложность и дороговизна технического

обслуживания, низкая производительность. Основная сфера применения метода - получение небольших количеств чистых изотопов для лабораторного применения. Они используются для получения радиоактивных изотопов, необходимых для ядерной спектроскопии, для изучения взаимодействия ионов с твёрдым телом (при ионном внедрении и для других целей).

Электромагнитный метод впервые позволил получить килограммовые количества ^{235}U . Электромагнитный завод в Ок-Ридже (США) имел 5184 разделительные камеры — «калютроны». Вследствие высокой универсальности и гибкости электромагнитные установки с мощными источниками ионов используются для разделения изотопов ~ 50 элементов периодической системы в количествах от мг до сотен г и являются основным источником обеспечения изотопами научно-исследовательских работ и некоторых практических применений изотопов.

6.7 Химическое обогащение

Химическое обогащение использует разницу в скорости протекания химических реакций с различными изотопами. Лучше всего оно работает при разделении легких элементов, где разница значительна. В промышленном производстве применяются реакции, идущие с двумя реагентами, находящимися в различных фазах (газ/жидкость, жидкость/твёрдое вещество, несмешивающиеся жидкости). Это позволяет легко разделять обогащенный и обедненный потоки. Используя дополнительно разницу температур между фазами, достигается дополнительный рост коэффициента разделения. На сегодня химическое разделение - самая энергосберегающая технология получения тяжелой воды. Кроме производства дейтерия, оно применяется для извлечения Li-6. Во Франции и Японии разрабатывались методы химического обогащения урана, так и не дошедшие до промышленного освоения.

6.8 Аэродинамическая сепарация

Этот способ можно рассматривать как вариант центрифугирования, но вместо закручивания газа в центрифуге, он завихряется при выходе из специальной форсунки, куда подается под большим давлением. Эта технология использовалась ЮАР и Германией.

6.9 AVLIS (испарение с использованием лазера).

Различные изотопы поглощают свет с немного различной длиной волны. При помощи точно настроенного лазера можно избирательно ионизировать атомы какого-то определенного изотопа. Получившиеся ионы можно легко отделить, допустим, магнитным полем (Рис.8). Такая технология имеет чрезвычайную эффективность, однако в промышленных масштабах пока не применяется.

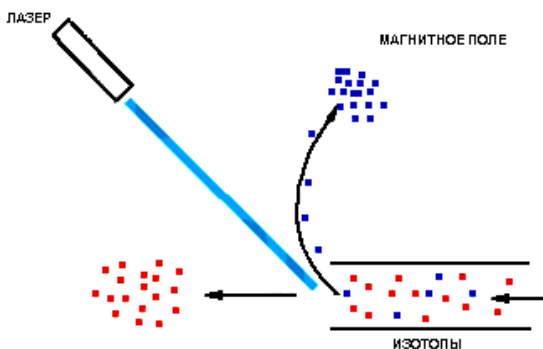


Рис.9. Схема метода лазерного испарения

6.10 Дистилляция

Дистилляция (фракционная перегонка) использует различие в скорости испарения различных по массе изотопов. Чем меньше масса атома - тем быстрее будет испаряться этот изотоп. Лучше всего это работает опять же, на легких элементах. Дистилляция успешно применяется для производства тяжелой воды.

Поскольку, как правило, изотопы имеют различные давления насыщенного пара, например p_1 и p_2 , и различные точки кипения, то возможно разделение изотопов путём фракционной перегонки. Используются фракционирующие колонны с большим числом ступеней разделения; α зависит от отношения p_1/p_2 и его значение уменьшается с ростом молекулярной массы и температуры. Поэтому процесс наиболее эффективен при низких температурах. Дистилляция использовалась при получении изотопов лёгких элементов - ^{10}B , ^{11}B , ^{18}O , ^{15}N , ^{13}C , а в промышленном масштабе для получения сотен тонн тяжелой воды в год.

6.11 Электролиз

При электролизе воды или водных растворов электролитов выделяющийся на катоде водород содержит меньшее количество дейтерия, чем исходная вода. В результате в электролизёре растёт концентрация дейтерия. Метод применялся в промышленных масштабах для получения тяжелой воды. Разделение других изотопов лёгких элементов (лития, калия) электролизом их хлористых солей производится только в лабораторных количествах. Этот самый эффективный метод получения дейтерия (коэффициент разделения более 7) требует такого количества энергии, что по экономическим соображениям, если он и задействуется, то на поздних стадиях очистки.

6.12 Изотопный обмен

Изотопный обмен – реакция, единственным результатом которой является перераспределение изотопов какого-либо элемента между реагирующими веществами.

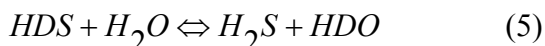
При изотопном обмене вещества сохраняют неизменным свой элементный состав и переходят лишь из одних изотопных форм в другие. Такие реакции могут протекать также между различными изотопными формами одного и того же вещества. Возможности проведения реакций изотопного обмена весьма различны: они могут протекать в гомогенных условиях (между растворённым веществом и растворителем, между реагирующими веществами в нейтральном растворителе, в смеси газов и т.п.), а также в гетерогенных условиях (между твёрдым и жидким веществом и нерастворимым газом, между газами на поверхности твёрдого катализатора и т.д.).

Равновесие изотопного обмена характеризуют коэффициентом распределения изотопов и константой равновесия реакции. Коэффициентом равновесия называется величина, показывающая, во сколько раз отношение равновесных концентраций изотопов в одном из реагирующих компонентов больше соответствующего отношения в другом. Константа равновесия представляет собой отношение равновесных концентраций конечных и начальных изотопных форм реагирующих компонентов.

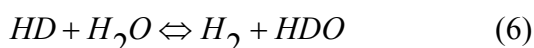
Специфическая особенность реакций изотопного обмена, отличающая их от обычных (элементных) химических реакций, состоит в том, что концентрации реагирующих компонентов остаются неизменными, а изменяется лишь их изотопный состав. Эта особенность приводит к тому, что эти реакции, независимо от их истинного механизма, практически могут быть описаны кинетическим уравнением первого порядка.

Изотопный обмен протекает по различным механизмам, причём встречаются все механизмы, присущие элементным химическим реакциям, и, сверх того, механизмы, не имеющие прямых аналогов в обычной химии. Изотопный обмен может быть одно-, двух- и многостадийным, гомогенным и гетерогенным. В основе его могут лежать переходы электронов, ионов, атомов, групп атомов и целых молекул. В качестве промежуточных стадий реакций изотопного обмена могут наблюдаться диссоциация молекул на заряженные или незаряженные частицы, ассоциации отдельных частиц, внутримолекулярные перегруппировки атомов. Кроме того, изотопный обмен для каждого данного элемента имеет свои характерные черты.

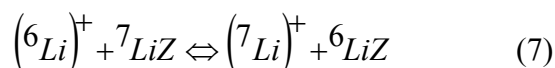
Изотопный обмен широко применяют в различных исследовательских и препаративных работах, а также в промышленности. Им пользуются для разделения природных стабильных изотопов химическими методами, основанными на неравномерном равновесном распределении изотопов между веществами. Например, для концентрирования дейтерия при промышленном получении тяжелой воды применяются реакция изотопного обмена:



и



Для концентрирования ^6Li используется реакция:



(реакция проводится на цеолите), Z – цеолитовый радикал.

Применение нескольких ступеней позволяет получать высокое обогащение водорода, азота, серы, кислорода, углерода, лития отдельными изотопами.

7. ПРОИЗВОДСТВО ИЗОТОПОВ

Производство изотопов – эффективная отрасль российской экономики. Только экспорт изотопов ежегодно приносит стране не менее \$35 млн, возможно, что через десять лет эта цифра увеличится на порядок. Основные производства по выпуску как стабильных, так и радиоактивных изотопов были построены в 50-60-е годы. Главными потребителями их продукции были предприятия ВПК, медики, энергетики, металлурги; значительная часть производимых веществ шла на фундаментальные научные исследования. Если не брать в расчет производства по выпуску изотопов урана и плутония, используемых в атомной энергетике, то всего сейчас в стране можно насчитать 17 крупных производителей стабильных и радиоактивных изотопов. Их потребители – оборонная промышленность, которая в достаточно больших количествах закупает для радиологических исследований йод-131, технеций-99, индий-111 и пр.

Надо отметить, что и в СССР экспорт изотопной продукции составлял определенную статью отечественного бюджета - доходы от продаж изотопов иностранным компаниям в конце 80-х составляли около \$10 млн в год. Тогда экспортировались в основном стабильные изотопы - более дешевые и менее удобные в применении. Но к середине 90-х экспорт вырос более чем втрое. При этом на стабильные изотопы в денежном выражении приходилось 12%. В 1996 российское правительство даже отменило лицензирование для компаний, осуществляющих экспортные поставки стабильных изотопов, однако после этого на Запад из России хлынули такие легальные и нелегальные потоки стабильных изотопов, что цены на некоторые популярные вещества (калий-203, цинк-68) упали на мировом рынке вдвое. Производителям изотопов стоило определенного труда ввести обратно порядок лицензирования экспортных операций. Теперь больше половины экспорта осуществляется через созданную самими производителями компанию "Техснабэкспорт".

Широкое применение изотопов в современной медицине создало на рынке такую ситуацию, при которой спрос на эту продукцию оказался гораздо выше предложения. Сегодня 70% производимых в мире стабильных изотопов и 50% радиоактивных используется в медицине. По прогнозам специалистов, эти цифры в ближайшие годы могут только вырасти. Всплеск интереса медиков к изотопам объясняется высокой эффективностью их применения в диагностике. Именно для диагностических целей используется сегодня около 98% изотопов, поступающих в медицинский сектор.

Уникальность изотопной диагностики заключается в ее точности, надежности, возможности частого применения, а главное, способности диагностировать заболевание уже на ранней стадии. Такие радионуклиды, как таллий-201 и рубидий-82, используются для получения изображения сердца, другие (например, технеций-99) используются при сканировании мозга, костных тканей, а также для диагностики таких заболеваний, как рак, болезнь Альцгеймера и др. При высокоэффективной изотопной диагностике, позволяющей определить динамику биохимических процессов во всех участках организма, используется углерод-11, азот-13, фтор-18. Ряд изотопов (палладий-103, иридий-192) уже применяют для лечения раковых заболеваний, а некоторые изотопы можно использовать как анальгетики и стерилизаторы.

В итоге многие российские производители за последние десять лет переориентировались на выпуск изотопов для медицинских целей. Крупнейший российский производитель изотопов, челябинское ПО "Маяк", в последнее время более чем вдвое увеличил производство кобальта-60, который активно используется для стерилизации медицинских инструментов (излучаемые этим изотопом гамма-лучи разрушают микроорганизмы и биосубстанции).

Димитровградский НИИ атомных реакторов освоил производство вольфрама-188, необходимого для терапии онкологических заболеваний. Госпредприятие "Сибирский химический комбинат", выпускавшее в последнее время изотопы преимущественно для ядерно-топливного цикла АЭС, начало производство кислорода-18, который будет использоваться исключительно в медицинских целях.

Помимо производства изотопов в России все более активно идет производство радиофармпрепаратов на их основе, разворачивается и сеть лечебных центров, в которых возможно использование радионуклидов и стабильных изотопов, как для диагностики, так и терапии.

7.1 Производство стабильных изотопов

Производство стабильных изотопов (дейтерий, изотопы бора, бериллия и т.п.) для нужд ядерной индустрии давно осуществляется в промышленных масштабах. В последнее время резко возросли потребности в стабильных изотопах медицинского назначения.

Стабильный изотоп кислорода ^{18}O используется для ранней диагностики рака на позитронно-эмиссионных томографах (ПЭТ). Недавно фирма «Оксимед» (Рошино) начала его промышленное производство. Проект рассчитан на производство 10 кг изотопа кислорода ^{18}O в год, вся продукция идет на экспорт

Необходимость массового использования медицинских препаратов меченных изотопом ^{13}C для диагностических целей требует существенного увеличения его мирового производства до сотен кг в год. К сожалению, стоимость его получения традиционными методами очень высока. Более перспективной в этом смысле является лазерная технология разделения стабильных изотопов элементов средних масс, которая при производстве изотопа ^{13}C дает возможность существенно снизить себестоимость. На основе разработок ГНЦ РФ ТРИНИТИ в 1997 г. в г. Калининграде создан завод с объемом выпуска около 15 кг в год изотопа ^{13}C , причем на этом же оборудовании получают в год до 150 кг в год изотопа ^{12}C с обогащением 99.99%.



Рис. 10. Технологическая линия получения изотопа ^{13}C

Производство высокообогащенного изотопа ^{13}C по комбинированной технологии, при которой обогащение производится в 2 приема:

- на первой (лазерной) стадии осуществляется селективная мультифотонная диссоциация молекул фреона при помощи лазерного излучения и получается продукт с 30-35% содержанием ^{13}C при производительности 3-х модулей до 1,5 г/час (при уменьшении производительности до 0,6 г/час можно получить 90% обогащение); на второй стадии более

высокое обогащение до 99,9% получается традиционным способом на центрифугах. Важно, что получаемый по этой технологии $^{13}\text{CO}_2$ содержит пониженную концентрацию тяжелых изотопов кислорода по сравнению с $^{13}\text{CO}_2$, получаемым другими методами (обычное содержание ^{18}O в $^{13}\text{CO}_2$ - 5-7%). Одновременно завод выпускает соединения, меченные стабильным изотопом ^{13}C : CO_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaCO_3 , Хладон-114В2 (1,1,2,2-Тетрафтордибромэтан) $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, ^{13}C -мочевина: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.



Предприятие «Обеспечение РФЯЦ-ВНИИЭФ» совместно с Российским Федеральным Ядерным Центром – Всероссийским Научно-исследовательским Институтом Экспериментальной Физики (г.Саров) выпускает в промышленных объемах целый ряд стабильных изотопов и постоянно расширяет номенклатуру продукции, получаемой в том числе и с помощью новых (нецентрифужных) методов наработки. Номенклатура изотопной продукции включает, углерод -13 и 12, кремний-28, 29 и 30, сера-32, 33, 34 и 36, цинк- 64, 66, 67, 68, 70, криптон- 78, 80, 82, 83, 84, 86, ксенон-124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134 и 136, молибден-100, германий-76, селен-74, никель-58, 61 и 64, кислород-18.



Электрохимический завод, ПО ЭХЗ, г.Зеленогорск – выпускает изотоп ^{57}Fe 80% обогащением, а также широкую гамму изотопов титана, хрома никеля, теллура, олова, свинца и иридия. Объем выпускаемых за год продуктов достигает нескольких сотен килограммов. Изотопы ПО «ЭХЗ» применяются в атомной энергетике, медицине, электронике, в научных исследованиях микромира и макрокосмоса. Завод имеет ряд опытных каскадов для разработки технологии и производства небольших количеств изотопов уникально высоких концентраций.

7.2 Получение изотопов в ядерных реакторах

Как известно, оружейные изотопы, и, в первую очередь ^{239}Pu , нарабатываются в промышленных ядерных реакторах, специально сконструированных для этих целей. В последнее время началась активная реконструкция «военных» реакторов с целью расширения производства на них «мирных» изотопов (как стабильных, так и радиоактивных), в первую очередь – медицинского назначения.

Среди так называемой реакторной группы изотопов важное место имеет радиоактивный, гамма-излучающий изотоп кобальт-60. радиационной модификации свойств полимеров и изделий.

Облучательные установки, использующие в качестве источника гамма-излучения кобальт-60 находят широкое применение во многих отраслях экономики и предназначены в частности для: стерилизации продуктов питания (для сохранения урожая, мяса и яиц), стерилизации медицинских инструментов и материалов; стерилизации и дезинсекции пищевых продуктов; стимуляции роста и урожайности зерновых и овощных культур; обеззараживания и очистки промышленных и бытовых стоков, твердых отходов различных видов производств; облагораживания и упрочнения изделий из дерева; упрочнения различных видов стекла специального назначения и его окраски; радиационной обработке различных изделий из полимеров, для придания им новых потребительских свойств (повышенная механическая и термическая устойчивость, изменение электрохимических свойств, придание "памяти" и пр.)

Радионуклидные гамма-облучательные установки характеризуются низким собственным энергопотреблением; простотой и надежностью в эксплуатации, пригодностью для многоцелевого использования при переработке жидких, сыпучих и блочных изделий и материалов, наконец, с точки зрения инвестиций и оборачиваемости капитала, радионуклидные установки гарантируют окупаемость затрат в течение 2 - 4 лет. Гамма-стерилизаторы различной мощности используются в больницах, поликлиниках, аэропортах, в фермерских хозяйствах для противомикробной обработки различных изделий и материалов, предпосевной обработки семян, различной сельскохозяйственной продукции, стимуляции роста эмбрионов рыб, птиц и т.д. Биорадиационные и радиационно-химические технологии используются для переработки биополимеров в высокоценные товары: пекарские и кормовые дрожжи; спирты, корма и сорбенты.

ПО «Маяк» начал конверсионную программу по производству ^{60}Co , а также трития, изотопов молибдена и стабильного изотопа гелия-3.

Для расширения производства изотопов планируется ремонт реактора «Людмила», что позволит ещё лет 15 работать в этом направлении достаточно надёжно. Этот реактор имеет мощность 1000 МВт и наряду с производством гражданской продукции изготавливает «оружейные» изотопы: тритий и плутоний-238. Другим реактором двойного назначения является «Руслан», который был введен в эксплуатацию в 1948-1951 году. В конце 80-х его реконструировали из реактора на тяжелой воде в легководный реактор мощностью 1000 МВт. «Руслан» также используется для производства «оружейных» изотопов. Сейчас его переводят на выпуск «гражданских» изотопов. Это очень сложный процесс, так как нужно изменять активные зоны реакторов, проводить большие конструкторские и исследовательские работы.



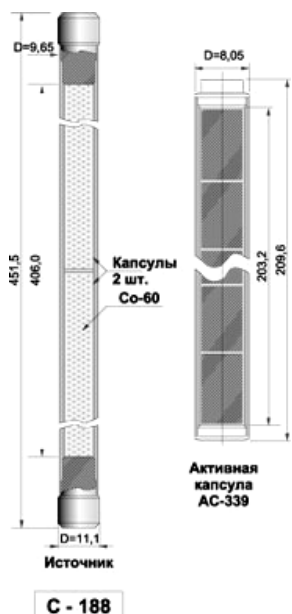
Не только военные реакторы можно приспособить для производства коммерческих изотопов. Изотопы можно производить и на некоторых типах реакторов, работающих на атомных электростанциях. В частности, для этой цели подходят каналные реакторы типа РБМК. Именно такие реакторы установлены на Ленинградской АЭС. Ключевым преимуществом реализации радиационных технологий в канальном реакторе РБМК-1000 является его конструктивная особенность, позволяющая осуществлять загрузку и выгрузку облучаемых образцов и изделий на работающем реакторе в любой момент времени в многочисленных каналах, обеспечивая поддержание на высоком уровне всех условий ядерной и радиационной безопасности. В этом отношении РБМК выгодно отличается от корпусных реакторов типа ВВЭР, где реализация радиационных технологий ограничена условиями эксплуатации реактора. Такое облучение обеспечивает производство медицинских изотопов, изотопов масштабного общепромышленного назначения, управление свойствами различных материалов, сплавов, химических соединений, полупроводников, природных кристаллических структур, готовых изделий интеллектуальной электроники и многих других изделий. В настоящее время ЛАЭС успешно сотрудничает с отечественными и зарубежными заказчиками в области поставок радиоизотопной продукции и оказания услуг по радиационной обработке материалов.



Среди изотопной продукции ЛАЭС первое место занимает ^{60}Co . Возможности канальных реакторов РБМК-1000 этой АЭС позволяют накапливать кобальт-60 с удельной активностью 50...100 Ки/г, в объемах до 10 миллионов Ки в год, как в виде сырья, так и в виде источников. Накопление кобальта-60 в реакторах ЛАЭС осуществляется в облучательных устройствах, совмещающих в себе функции безопасности (поглощение нейтронов) и накопления изотопа. Облученный кобальтовый материал (в форме кобальтовых таблеток (диаметром 6.8 мм и высотой 1.5 мм) с никелевым покрытием герметизируют в первичные активированные капсулы из нержавеющей стали 06X18H10T. Геометрические размеры капсул (наружный диаметр - 8.2 мм; длина - 210 мм) соответствуют размерам внутренних капсул источников, производимых в России и за рубежом.

На ЛАЭС также организован выпуск кремния, легированного нейтронно-трансмутационным методом. Природный кремний состоит из смеси стабильных изотопов - ^{28}Si (92,28%), ^{29}Si (4,67%) и ^{30}Si (3,05%). Благодаря полупроводниковым свойствам, кремний широко используется в передовых отраслях промышленности ведущих стран мира. Наиболее актуально использование полупроводниковых свойств кремния в различных электротехнических приборах и устройствах, которые играют важнейшую роль во всех областях электротехники, электроники и связи. В целом надежность и электрофизические параметры готовых приборов в первую очередь зависят от исходной чистоты, точности и равномерности дозировки легирующих примесей при сохранении однородности свойств монокристаллов кремния.

Область применения радиационно-легированного кремния необычайно широка: силовые полупроводниковые приборы, вставки постоянного тока для преобразования переменного тока в постоянный, силовые фотоэлектронные преобразователи для солнечных электростанций, мощные диоды и тиристоры для электрифицированного железнодорожного и автомобильного транспорта, высоковольтные и сильноточные полупроводниковые приборы для ядерной физики и электроники, в электронно-измерительном приборостроении; в фотоэлектронных преобразователях энергии, в системах оптической техники и т.п.



С - 188

На ЛАЭС осуществляется радиационное легирование кристаллов кремния диаметром до 305 мм, объем радиационно-легированного кремния — 300 т в год. Принципиальным моментом нейтронно-трансмутационного легирования является то, что легирующие примеси не вводятся в исходный материал извне, а образуются в процессе облучения непосредственно из атомов легируемого материала. В основе метода лежат ядерные реакции, которые протекают в кристалле кремния. Под воздействием потока тепловых нейтронов происходит образование радиоактивного изотопа ^{31}Si и его последующий распад с образованием стабильного фосфора ^{31}P . Образующийся ^{31}P создает проводимость n-типа. В РБМК-1000 спектр нейтронов существенно мягче, чем в легководных исследовательских и энергетических реакторах. Благодаря большим размерам реактора, поток тепловых нейтронов в активной зоне имеет требуемую равномерность для легирования вертикальной гирлянды слитков кремния. К тому же, плотность потока нейтронов при работе РБМК-1000 на заданной мощности остается практически постоянной за все время облучения. Все эти факторы приводят к снижению количества радиационных дефектов в облученном материале, что, в конечном итоге, обеспечивает высокое качество легирования кремния. На ЛАЭС для легирования кремния используются облучательные каналы реактора с водяным охлаждением.



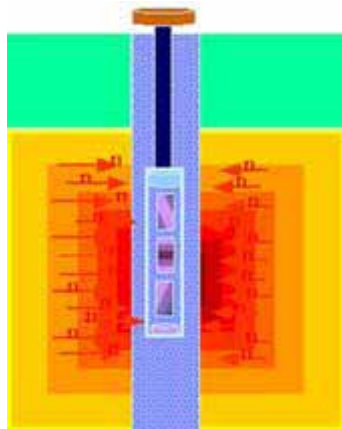
Облучательные комплексы реакторов ЛАЭС оснащены системами автоматизированного контроля потока нейтронов, позволяющих обеспечить требуемое качество и технологичность процесса легирования слитков кремния.

Отметим, что в этих же каналах может быть обеспечена радиационная модификация свойств других кристаллических материалов, в том числе полудрагоценных и драгоценных камней в объеме до нескольких тонн.

ЛАЭС производит и другие радионуклиды медицинского и общетехнического назначения. (Табл. 4).

Табл.4. Радионуклиды медицинского и общепромышленного назначения, производство которых осуществляется на Ленинградской АЭС

1. 14	Углерод-	9.	Селен-75	17.	Иод-125
2.	Сера-35	10. 86	Рубидий-	18. 145	Самарий-
3. 45	Кальций-	11. 99	Молибден-	19. 147	Неодим-
4. 46	Скандий-	12.	Олово-113	20. 153	Гадолиний-
5.	Хром-51	13. 114m	Индий-	21.	Тантал-182
6. 59	Железо-	14. 115m	Кадмий-	22. 185	Вольфрам-
7. 60	Кобальт-	15. 124	Сурьма-	23. 192	Иридий-
8.	Цинк-65	16. 125m	Теллур-	24.	Ртуть-203



Облученные в нейтронном потоке реактора мишени направляются на специализированные предприятия для радиохимической переработки. Целевые радионуклиды выделяются в элементарном состоянии или в виде растворов неорганических соединений, которые в дальнейшем используются для приготовления радиофармпрепаратов, меченных органических соединений или источников ионизирующих излучений.

Радионуклиды применяются в адресной диагностике и лечении различных заболеваний человека, изучении технологических, физико-химических, биологических процессов и позволяют изучать перемещение вещества в пространстве и во времени на любой стадии исследуемого процесса.

Одним из широко применяемых в различных областях науки и техники является радионуклид углерод-14. Объем производства углерода-14 (в виде $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$) - до 300Ки/год с удельной активностью по изотопу близкой к теоретически возможной. В качестве стартового материала для получения углерода-14 в нейтронном потоке реакторов планируется использование нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или нитрида алюминия AlN .

Другими радионуклидами являются ^{99}Mo ($^{99\text{m}}\text{Tc}$), ^{125}I , ^{35}S , ^{45}Ca , ^{51}Cr , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{145}Sm , ^{153}Gd , ^{203}Hg . Нарботка радионуклидов осуществляется в герметичных блок-контейнерах, содержащих ампулы со стартовыми веществами. Для производства радионуклидов используются каналы камеры деления, центральные гильзы датчиков для контроля энерговыделения по высоте активной зоны реактора и специальные облучательные каналы. В каналы загружаются вертикальные гирлянды, состоящие из блок-контейнеров.

Дочерний изотоп технеций-99m, образующийся при распаде молибдена-99, извлекается на радиохимической установке по экстракционной технологии (централизованном генераторе) и в виде препарата "Раствор натрия пертехнетата" и доставляется в клиники для проведения радиодиагностических исследований. На основе этого препарата непосредственно перед проведением радиодиагностических исследований, готовят радиофармпрепараты, такие как "Пирфотекс, Tc-99m"; "Бромезида, Tc-99m"; "Цитратех, Tc-99m". Ежемесячный объем поставки препарата Tc-99m в лечебные учреждения г. С.-Петербурга позволяет проводить около 3000 диагностических процедур.

Производство ^{125}I на ЛАЭС находится на уровне 200 Ки в год. На основе радиоизотопа ^{125}I синтезируются стероидные гормоны, меченные радионуклидом ^{125}I , а также изготавливаются йодные источники, предназначенные для проведения радиодиагностических анализов и научно-исследовательских работ в области биоорганической химии, геной инженерии и медицины. Использование стероидных гормонов, меченных радионуклидом ^{125}I в медицине, позволяет осуществлять



раннюю диагностику онкологических заболеваний, выявлять нарушения функции половых желез и надпочечников, системы гипоталамус-гипофиз-кора надпочечников и т. д.

Третьим типом реакторов, используемым для наработки радионуклидов, являются жидкосольевые ядерные реакторы. На них производятся «медицинские» радиоактивные изотопы ^{99}Mo и ^{89}S .

7.3 Получение изотопов на ускорителях

Далеко не все изотопы можно получать в атомных реакторах по ядерным реакциям с участием нейтронов. Многие радионуклиды синтезируют на ускорителях протонов и тяжелых ионов, например, на циклотронах. На циклотронах реализован комплекс по производству радиоактивных изотопов йода-123, фтора-18, углерода-11, азота-13, кислорода-15, рубидия-81, галлия-67, индия-111, таллия-201 и радиофармпрепаратов (РФП) на их основе. Производство короткоживущих изотопов осуществляется на базе циклотрона DC72, обеспечивающего высокие интенсивности пучков легких ионов высоких энергий и ускорение тяжелых ионов низких энергий, в то время как наработка ПЭТ изотопов (ПЭТ-позитронная эмиссионная томография) ведется на специализированном ПЭТ-циклотроне.

В настоящее время циклотроны внедряются в медицину не только как производители радионуклидов и радиофармпрепаратов, но и как источники протонов и высокоэнергетических нейтронов. Протонные пучки, например, применяются для облучения внутриглазных мишеней. Тем самым возникает возможность осуществления одного из перспективных методов лечения онкологических больных - лучевой терапии злокачественных опухолей пучками протонов. Лечение меланомы глаза протонными пучками может считаться одним из наиболее успешных методов лечения рака.

Сверхбыстрые нейтроны (энергия до 70 МэВ) нашли применение в лучевой терапии онкологических больных. Нейтронный источник от циклотрона обеспечивает как квазимоноэнергетические нейтроны из тонких литиевых и бериллиевых мишеней, так и нейтроны непрерывного спектра. Плотные потоки быстрых нейтронов не имеют преимуществ в отношении геометрического распределения поглощенной дозы по сравнению с обычно применяемыми видами радиации (гамма-лучи и электроны), однако, обладают благоприятными изменениями ряда факторов биологического действия, связанными с высокими значениями линейных передач энергии. Это, например, повышенное значение относительной биологической эффективности, сниженное значение кислородного отношения, меньшая зависимость от фазы клеточного цикла и режима фракционирования.

Более подробно применение циклотронов для производства изотопов медицинского назначения описано в курсе лекций ЯДЕРНАЯ МЕДИЦИНА.