

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение

высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ

Проректор-

директор ФТИ

О.Ю. Долматов

« __ » __ 2015 г.

В.А. Карелин

**ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПА ТОРИЯ Ux_1 И ЕГО
ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПО ПЕРИОДУ ПОЛУРАСПАДА**

Методические указания к выполнению лабораторных
работ

по курсу «Радиохимия» для студентов III курса,
обучающихся по направлению 240501

«Химическая технология материалов
современной энергетики»

Издательство

Томского политехнического университета

УДК 543.52:546.791

ББК 00000

A00

Карелин В.А.

A00 Выделение изотопа тория UХ1 и его идентификация по периоду полураспада: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Радиохимия» для студентов III курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / В.А. Карелин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 20 с.

УДК 543.52:546.791

ББК 00000

Методические указания рассмотрены и
рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры
ХТРЭ ФТИ

«___»_____ 2014 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ ФТИ

доктор технических наук,

профессор_____А.Н. Дьяченко

Председатель учебно-методической

комиссии_____И.О. Фамилия

Рецензент

Канд. хим. наук, доцент каф. ХТРЭ ФТИ ФГБОУ НИ
ТПУ *Р.В. Оствальд*

Содержание

1	Теоретические основы процесса	3
1.1	Радиоактивные семейства ^{238}U , ^{232}Th и ^{235}U	5
1.2	Количественные закономерности образования радиоактивных продуктов при распаде радиоактивных веществ	11
1.3	Время максимального накопления радиоактивного продукта распада	15
1.4	Условия векового равновесия	16
1.5	Условия подвижного равновесия	17
1.6	Случай отсутствия равновесия	19
1.7	Закономерности превращения в цепочках, состоящих из n числа распадающихся генетически связанных радионуклидов	22
2	Цель работы	24
2.1	Выделение ^{234}Th из урановых солей	24
3	Экспериментальная часть	26
3.1	Оборудование и материалы	27
3.2	Посуда	27
3.3	Реактивы	27
3.4	Радиоактивные вещества	27
3.5	Выполнение работы	28
4	Безопасность труда	31
5	Вопросы (для самостоятельной работы)	32
	Библиография	33

1 Теоретические основы процесса

Радиоактивный фон, являющийся неотъемлемым компонентом среды, в которой существуют все живое и человек в том числе, формируется в большей своей части (3/4) за счет естественной радиоактивности веществ земного происхождения. Среди них элементы конца Периодической системы уран и торий, образующие вместе с продуктами их распада радиоактивные семейства, и не входящие в них изотопы элементов средней массы, обладающие большими периодами полураспада.

Долгоживущие радионуклиды ^{238}U ($T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ лет), ^{235}U ($T_{1/2} = 7,13 \cdot 10^8$ лет), и ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,39 \cdot 10^{10}$ лет) образуют три семейства, присутствующие в природе в составе планет и других космических объектов.

Отдельные радионуклиды, не входящие в семейства, имеют также большие периоды полураспада, причем некоторые из них широко распространены (табл. 1).

Таблица 1. Известные естественные долгоживущие радионуклиды (не входящие в семейства урана, тория, актиноурана)

Радиоактивный изотоп	Тип распада	Период полураспада, лет	Распространенность изотопа, %
^{40}K	β , Э.З., Э.З.	$1,27 \cdot 10^9$	0,012
^{50}V	β , Э.З.	$6 \cdot 10^{15}$	0,24
^{87}Rb	β	$5,7 \cdot 10^{10}$	27,8

Продолжение табл. 1

Радиоактивный изотоп	Тип распада	Период полураспада, лет	Распространенность изотопа, %
^{115}In	β	$5 \cdot 10^{14}$	95,7
^{123}Te	Э.З.	$1,2 \cdot 10^{13}$	0,87
^{138}La	Э.З., β	$1,1 \cdot 10^{11}$	0,089
^{142}Ce	α	$\sim 5 \cdot 10^{15}$	11,07
^{144}Nd	α	$2,4 \cdot 10^{15}$	23,85
^{147}Sm	α	$1,1 \cdot 10^{11}$	14,97
^{152}Gd	α	$1,1 \cdot 10^{14}$	0,20
^{176}Lu	β	$3 \cdot 10^{10}$	2,59
^{174}Hf	α	$2 \cdot 10^{15}$	0,18
^{187}Re	β	$6 \cdot 10^{10}$	62,9
^{190}Pt	α	$7 \cdot 10^{11}$	0,013

* Символ Э.З. соответствует радиоактивному превращению, связанному с захватом ядром орбитального электрона

Наиболее значимыми в экологическом отношении являются уран, торий (с продуктами распада такими, как радий, радон, полоний, др.) и калий-40.

1.1 Радиоактивные семейства ^{238}U , ^{232}Th и ^{235}U

Все встречающиеся в природе элементы с атомными номерами, превышающими 83 (висмут), являются радиоактивными. Их изотопы представляют собой звенья цепей последовательных радиоактивных превращений. Изотопы, входящие в одну цепь,

образуют **радиоактивное семейство**, или **радиоактивный ряд**.

В одном из семейств первичным является U_1 (^{238}U), в результате радиоактивных превращений (8 из которых связаны с испусканием α -частиц и 6 – с эмиссией β -частиц) получается стабильный конечный продукт – радий-G (^{206}Pb). Этот **ряд** генетически связанных радиоактивных изотопов **называется семейством урана** (он включает радий и продукты его распада; поэтому его иногда называют также **семейством радия**).

При α -распаде массовое число изотопа изменяется на четыре единицы, а при β -распаде не изменяется.

Поэтому массовые числа изотопов, входящих в **семейство урана**, определяются общей формулой $4n+2$, где n – целое число, а семейство урана известно также как **(4n+2)-семейство**. Члены ряда урана и превращения, имеющие место в этом ряду, представлены на рис. 1.

Торий (^{232}Th) является родоначальником **(4n)-семейства**, или **семейства тория**, конечным стабильным продуктом которого является ^{208}Pb . Это радиоактивное семейство представлено на рис. 2. Семейство урана-235, или **(4n+3)-семейство** (рис. 3), имеет родоначальником актино-уран, AcU (^{235}U) и конечным стабильным продуктом – ^{207}Pb .

Следует обратить внимание на наличие разветвлений в радиоактивных рядах. Число наблюдаемых разветвлений увеличивается с

повышением чувствительности методов детекции малоинтенсивных излучений. Например, астат-219, образующийся в ряду уран-235 с выходом $5 \cdot 10^{-3} \%$, был обнаружен значительно позднее других изотопов ряда. Несомненно, по мере совершенствования измерительной техники будут обнаруживаться новые разветвления.

При исследовании естественных радиоактивных элементов Содди в 1910 г. было сделано важное наблюдение: **различные радиоактивные вещества с различными атомными массами могут обладать одинаковыми химическими свойствами.** Это положило начало представлению об изотопах как **различных сортах атомов одного и того же элемента, отличающихся массовыми числами.** Понятие изотопа уже было использовано, например, при записи символов ^{235}U , ^{238}U и др.

Во всех трех радиоактивных семействах имеются изотопы элемента с атомным номером 86, называемого радоном (иногда эманацией). Вследствие газообразного и инертного характера эманации их радиоактивные потомки (дочерние продукты) продукты А, В, С во всех трех рядах – могут быть легко отделены от долгоживущих предшественников. **Радиоактивные продукты распада эманации называются активными осадками.** Активные осадки могут быть собраны на любой поверхности, особенно эффективно они оседают на отрицательно заряженных электродах.

92U	$^{238}\text{U}, \text{U}_I$ (уран - I) $4,51 \times 10^9$ лет		$^{234}\text{U}, \text{U}_{II}$ (уран - II) $2,48 \times 10^5$ лет			
91Pa		$^{234}\text{Pa}, \text{UX}_2$ 1,18 мин	$^{234}\text{Pa}, \text{UZ}$ 6,7 час	β (99,85%) И.П. (0,15%)		
90Th	$^{234}\text{Th}, \text{UX}_1$ (уран - Xi) 24,1 дня				$^{230}\text{Th}, \text{Io}$ (ионий) $7,52 \times 10^4$ лет	
89Ac						
88Ra					$^{226}\text{Ra}, \text{Ra}$ (радий) 1622 лет	
87Fr						
86Rn					$^{222}\text{Rn}, \text{Rn}$ (радон) 3,825 дня	
85At						^{218}At 1,3 с
84Po			$^{218}\text{Po}, \text{RaA}$ (радий - A) 3,05 мин	β α (0,02%)	$^{214}\text{Po}, \text{RaC'}$ (радий - C') $1,6 \times 10^{-4}$ с	$^{210}\text{Po}, \text{RaF}$ (полоний) 138,8 дня
83Bi			α (99,98%)	$^{214}\text{Bi}, \text{RaC}$ (радий - C) 19,7 мин	β (99,6%) α	$^{210}\text{Bi}, \text{RaE}$ (радий - E) 5,01 дня
82Pb			$^{214}\text{Pb}, \text{RaB}$ (радий - B) 26,8 мин	β α (0,04%)	$^{210}\text{Pb}, \text{RaD}$ (радий - D) 22 года	β (5 $\times 10^{-5}\%$) $^{206}\text{Pb}, \text{RaG}$ (стабильный изотоп свинца)
81Tl				$^{210}\text{Tl}, \text{RaC''}$ (радий - C'') 1,32 мин	β α (1,8 $\times 10^{-6}\%$)	$^{206}\text{Tl}, \text{RaE''}$ (радий - E'') 4,3 мин
80Hg					^{206}Hg 8,5 мин	

Рис. 1. Семейство ^{238}U (4n+2)

90Th	$^{232}\text{Th}, \text{Th}$ (торий) $1,39 \times 10^{10}$ лет		$^{228}\text{Th}, \text{RdTh}$ (радиоторий) 1,90 лет			
89Ac		$^{228}\text{Ac}, \text{MsTh}_2$ (мезоторий-2) 6,13 час		α		
88Ra	$^{228}\text{Ra}, \text{MsTh}_1$ (мезоторий-1) 6,7 лет			β	$^{224}\text{Ra}, \text{ThX}$ (торий - X) 3,64 дня	
87Fr						
86Rn				α	$^{220}\text{Rn}, \text{Tn}$ (торон) 54,5 с	
85At						
84Po					$^{216}\text{Po}, \text{ThA}$ (торий - A) 0,158 с	$^{212}\text{Po}, \text{ThC'}$ (торий - C') $3,0 \times 10^{-7}$ с
83Bi				α (~100%)	$^{212}\text{Bi}, \text{ThC}$ (торий - C) 60,6 мин	β α (66,3%)
82Pb				β	$^{212}\text{Pb}, \text{ThB}$ (торий - B) 10,6 час	α (33,7%) $^{208}\text{Pb}, \text{ThD}$ (стабильный изотоп свинца)
81Tl					$^{208}\text{Tl}, \text{ThC''}$ (торий - C'') 3,1 мин	β

Рис. 2. Семейство ^{232}Th (4n)

^{92}U	^{235}U , AcU (актиноуран) $7,13 \times 10^8$ лет				
^{91}Pa		^{231}Pa , Pa (протактиний) $3,48 \times 10^4$ лет			
^{90}Th	^{231}Th , UY (уран - Y) 25,6 час		^{227}Th , RdAc (радиоактиний) 18,17 дня		
^{89}Ac		^{227}Ac , Ac (актиний) 22,0 лет	β (98,8)%	α	
^{88}Ra			^{223}Ra , AcX (актиний - X) 11,7 дня		
^{87}Fr		^{223}Fr , AcK (актиний - K) 22 мин		α	
^{86}Rn			^{219}Rn , An (актинон) 3,92 с		
^{85}At		^{219}At 0,9 мин	β (3%)	α	^{215}At 10^{-4} с
^{84}Po			^{215}Po , AcA (актиний - A) $1,83 \times 10^{-3}$ с	β (5×10^{-4} %)	α
^{83}Bi		^{215}Bi 8 мин	α (~100%)		^{211}Po , AcC' (актиний - C') 0,52 с
^{82}Pb			^{211}Bi , AcC (актиний - C) 2,15 мин	β (0,32%)	α
^{81}Pb		^{211}Pb , AcB (актиний - B) 36,1 мин		α	^{207}Pb , AcD (стабильный изотоп свинца)
^{81}Pb			^{207}Tl , AcC'' (актиний - C'') 4,79 мин	β	

Рис. 3. Семейство ^{235}U ($4n+3$)

1.2 Количественные закономерности образования радиоактивных продуктов при распаде радиоактивных веществ

Радиоактивные превращения отдельных изотопов, входящих в радиоактивные ряды, сопровождаются накоплением и распадом образующихся продуктов. Например, при распаде радия образуется гелий и радиоактивный продукт распада – эманация радия, или радон. Экспериментально установлено, что выделение гелия происходит сначала ускоренно, а затем замедляется и становится, примерно через месяц, строго пропорциональным времени. Количество радона сначала растет довольно быстро, а затем достигает предела. Так как **радон образуется из радия**, то можно говорить об **установлении равновесия между радием и радоном**. В данном случае имеется не термодинамическое равновесие, а равновесие особого типа. **Наличие радиоактивного равновесия означает, что число атомов радона, образующихся из радия в единицу времени, равно количеству распавшихся атомов радона и превратившихся в атомы следующего члена ряда ^{218}Po .**

Существует уравнение, позволяющее вычислять количество дочернего радионуклида, образующегося из материнского, к любому моменту времени от начала распада.

Предположим, что к началу опыта имеется только один исходный изотоп. Пусть N_1 – число его атомов, N_2 – число атомов получающегося вещества к моменту времени t , λ_1 , λ_2 – соответствующие радиоактивные постоянные распада.

Для скорости распада первого вещества можно написать:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 \cdot N_1. \quad (1)$$

Решив это уравнение, получим уравнение:

$$N_1 = -N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t}, \quad (2)$$

где $N_{1,0}$ – число атомов первого вещества в начальный момент времени.

Для второго вещества аналогичное уравнение будет иметь вид:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1 - \lambda_2 \cdot N_2. \quad (3)$$

где $\lambda_1 \cdot N_1$ – скорость образования атомов второго вещества из первого и $\lambda_2 \cdot N_2$ – скорость распада второго вещества.

Тогда

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 \cdot N_2. \quad (4)$$

Дифференциальное уравнение (4) принадлежит к типу уравнений Лейбница.

Перепишем его в виде

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 \cdot N_2 = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad (5)$$

и временно приравняем его левую часть нулю:

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 \cdot N_2 = 0. \quad (6)$$

Разделим переменные:

$$\frac{dN_2}{N_2} = -\lambda_2 dt, \quad (7)$$

и после решения простого дифференциального уравнения будем иметь:

$$\ln N_2 = -\lambda \cdot t + \ln E \quad \text{или} \quad N_2 = E \cdot e^{-\lambda_2 t}, \quad (8)$$

где K – постоянная интегрирования. Так как в исходном уравнении в правой части находится не нуль, а функция от t , то будем рассматривать K тоже как функцию от t .

Продифференцируем уравнение (8) по времени и получим:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\lambda_2 \cdot E \cdot e^{-\lambda_2 t} + e^{-\lambda_2 t} \cdot \frac{dE}{dt}. \quad (9)$$

Подставляя в уравнение (4) значения соответствующих величин из равенств (8) и (9), получаем:

$$-\lambda_2 \cdot E \cdot e^{-\lambda_2 t} + e^{-\lambda_2 t} \cdot \frac{dE}{dt} + \lambda_2 \cdot E \cdot e^{-\lambda_2 t} = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t}, \quad (10)$$

после сокращения имеем:

$$e^{-\lambda_2 t} \cdot \frac{dE}{dt} = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t}, \quad (11)$$

или

$$\frac{dE}{dt} = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t}, \quad (12)$$

что дает

$$dE = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t} dt, \quad (13)$$

Проинтегрируем уравнение (13) и получим:

$$E = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \text{const}, \quad (14)$$

Найденную величину E, как функцию времени, подставляем в уравнение для определения количества второго вещества и получаем:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t}}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{-\lambda_2 t} + \text{const} \cdot e^{-\lambda_2 t}, \quad (15)$$

или

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t} + \text{const} \cdot e^{-\lambda_2 t}, \quad (16)$$

Постоянную интегрирования определяем из начальных условий: $t = 0, N_2 = 0$.

Следовательно,

$$\text{const} = -\frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad (17)$$

тогда

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \quad (18)$$

где N_2 – число атомов второго радиоактивного вещества, которое образовалось к моменту времени t .

Уравнение (18) будет более общим, если предположить, что в начальный момент времени имелось некоторое количество второго вещества $N_{2,0}$. Тогда от этого количества второго вещества к моменту времени t останется:

$$N_2 = N_{2,0} \cdot e^{-\lambda_2 t}.$$

Общее количество второго вещества, с учетом его образования из первого, составит:

$$N_2 = N_{2,0} \cdot e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}). \quad (19)$$

Первое слагаемое в уравнении (19) учитывает распад второго радиоактивного вещества, если оно имелось в начале опыта, за время t , а второе слагаемое показывает, какое количество второго радиоактивного вещества образовалось с учетом его распада к этому же моменту времени вследствие распада первого радиоактивного вещества.

1.3 Время максимального накопления радиоактивного продукта распада

Время, отвечающее наибольшему накоплению второго вещества в системе двух радиоактивных веществ, определяется по уравнению накопления продуктов распада:

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

Для определения времени, отвечающего максимальному значению N_2 , находят производную dN_2/dt и приравнивают ее к нулю, т. е.

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (-\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 e^{-\lambda_2 t}) = 0. \quad (20)$$

Откуда следует, что

$$\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} = \lambda_2 e^{-\lambda_2 t}. \quad (21)$$

После логарифмирования выражения (21) получим:

$$\ln \lambda_1 - \lambda_1 t = \ln \lambda_2 - \lambda_2 t, \quad (22)$$

откуда

$$t_{\max} = \frac{\ln \lambda_2 - \ln \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{\ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}}{\lambda_2 - \lambda_1}. \quad (23)$$

1.4 Условия векового равновесия

Предположим, что продукт радиоактивного распада имеет период полураспада значительно меньше, чем период полураспада исходного вещества, т. е. $T_1 \gg T_2$ и, следовательно, $\lambda_2 \gg \lambda_1$, например



В этом случае уравнение накопления радиоактивного продукта распада при $N_{2,0}=0$, имеющее вид

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

преобразуется при больших значениях t в уравнения вида:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1 \quad \text{или} \quad N_1 \cdot \lambda_1 = N_2 \cdot \lambda_2. \quad (24)$$

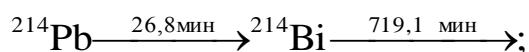
В рассматриваемом случае **оба радиоактивных вещества существуют вместе до полного распада исходного вещества**. Отношение их количеств постоянно и зависит от отношения их радиоактивных постоянных:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \text{const},$$

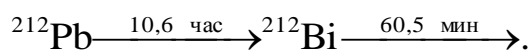
скорости распада (активности) равны (уравнение (24)). Такое состояние называется **радиоактивным вековым равновесием** (рис. 4). Вековое радиоактивное равновесие достигается практически за 8-10 периодов полураспада короткоживущего вещества.

1.5 Условия подвижного равновесия

Среди естественно-радиоактивных веществ, входящих в радиоактивные ряды, существуют такие, у которых **периоды полураспада не сильно различаются друг от друга**, т. е. $T_1 > T_2$, или $\lambda_2 > \lambda_1$, например,

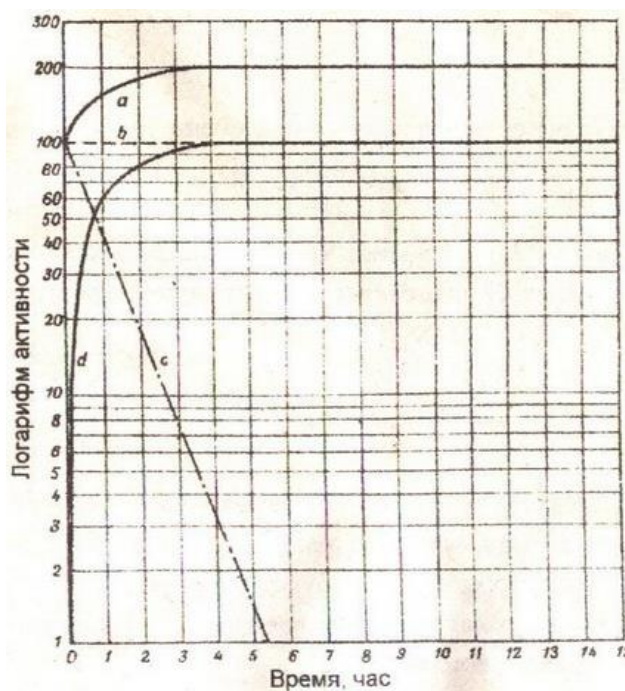


И



В уравнении накопления продукта распада

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



a – полная активность образца;

b – активность материнского вещества ($T_{1/2} \sim \infty$);

c – распад свежеизолированной дочерней фракции ($T_{1/2} = 0,80$ час);

d – нарастание дочерней активности в свежеочищенной материнской фракции

Рис. 4. Вековое равновесие

при достаточно больших значениях времени и $e^{-\lambda_1 t} \gg e^{-\lambda_2 t}$

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t}. \quad (25)$$

Из уравнения (25) очевидно, что количество второго вещества будет определяться радиоактивной постоянной первого вещества

Так как

$$N_1 = N_{1,0} e^{-\lambda_1 t}$$

то

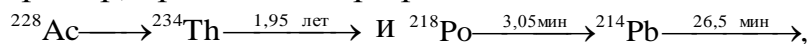
$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \text{const} \quad \text{и} \quad N_2 = N_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}. \quad (26)$$

Отсюда следует, что оба радиоактивных вещества будут находиться в радиоактивном равновесии в таких количествах, при которых их соотношение будет сохраняться постоянным, а их абсолютные количества со временем будут убывать по закону распада первого вещества.

Такое равновесие называется **подвижным равновесием** (рис 5).

1.6 Случай отсутствия равновесия

Если исходное вещество имеет период полураспада несколько меньший $T_1 < T_2$ (тогда $\lambda_1 > \lambda_2$), или значительно меньший $T_1 \leq T_2$ ($\lambda_1 \geq \lambda_2$), чем у образующегося вещества, как, например, происходит при распаде в цепочках:



то из уравнения

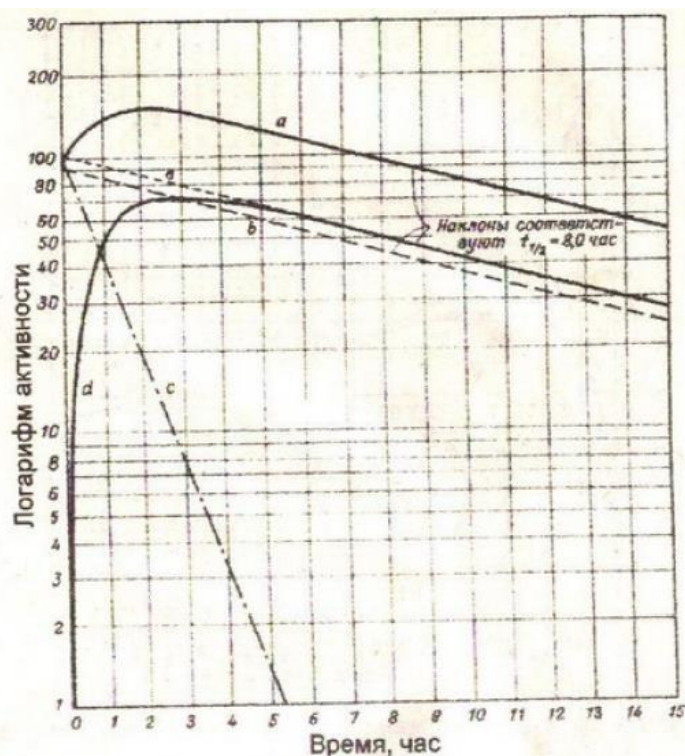
$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t})$$

можно видеть, что количество образующегося радиоактивного вещества увеличивается за счет распада исходного, проходит через максимум, а затем постепенно убывает. Эта закономерность иллюстрируется кривыми, приведенными на рис. 6. При достаточно большом времени наблюдения справедливо неравенство

$$e^{-\lambda_1 t} \ll e^{-\lambda_2 t}$$

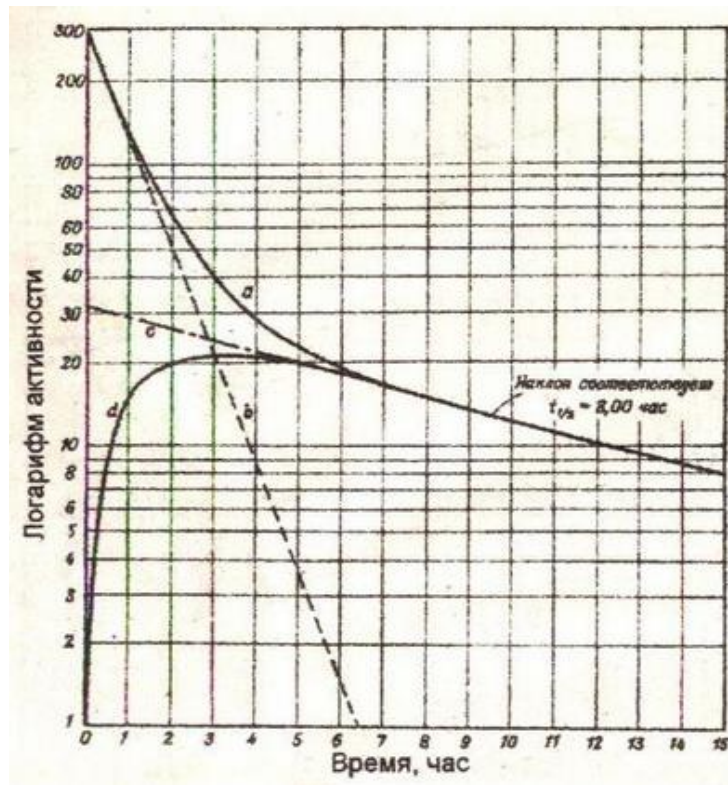
и тогда для случая $\lambda_1 < \lambda_2$

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_2 t}, \quad (27)$$



- a — полная активность образца;
- b — активность материнского вещества ($T_{1/2}=8,0$ час),
- c — распад свежееизолированной дочерней фракции ($T_{1/2}=0,8$ час);
- d — нарастание дочерней активности в свежееочищенной материнской фракции;
- e — полная дочерняя активность в смеси материнского и дочернего веществ

Рис. 5. Подвижное равновесие



- a – полная активность;
- b – активность материнского вещества ($T_{1/2}=0,8$ час);
- c – конечная часть кривой распада, экстраполированная к $t=0$;
- d – нарастание дочерней активности в первоначально чистой материнской фракции

Рис. 6. Случай отсутствия равновесия

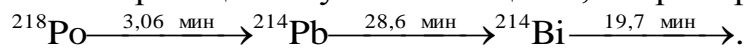
а для $\lambda_1 \ll \lambda_2$

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2} e^{-\lambda_2 t}, \quad (28)$$

Из уравнений (27) и (28) видно, что количество второго вещества определяется величиной λ_2 ($e^{-\lambda_2 t}$).

1.7 Закономерности превращения в цепочках, состоящих из n числа распадающихся генетически связанных радионуклидов

Рассмотрим цепочку из 3-х веществ, например:



Скорость распада первого изотопа имеет вид:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1$$

и его количество описывается уравнением:

$$N_1 = N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t},$$

для второго изотопа с учетом его распада и накопления справедливы следующие уравнения:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2,$$

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

$$N_2 = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \left(\frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right).$$

Дифференциальное уравнение для третьего вещества имеет вид:

$$\frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3.$$

Это уравнение относится также к типу уравнений Лейбница.

Воспользовавшись теми же приемами, можно решить и это уравнение:

$$\frac{dN_3}{dt} = \lambda_1 \lambda_2 N_{1,0} \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_3 - \lambda_2} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_3} \right] - \lambda_3 N_3.$$

$$N_3 = \lambda_1 \lambda_2 N_{1,0} \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)} \right].$$

Нетрудно теперь обобщить эти формулы и на ряд из n членов:

$$\frac{dN_n}{dt} = \lambda_{n-1} N_{n-1} - \lambda_n N_n;$$

$$N_n = \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1} N_{1,0} \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \dots + \frac{e^{-\lambda_n t}}{(\lambda_1 - \lambda_n)(\lambda_2 - \lambda_n) \dots (\lambda_{n-1} - \lambda_n)} \right].$$

Если $\lambda_1 < \lambda_2$, $\lambda_1 < \lambda_3$... $\lambda_1 < \lambda_n$ и, соответственно $T_1 > T_2$, $T_1 > T_3$, ... $T_1 > T_n$, то при больших t всеми слагаемыми уравнения, кроме первого, можно пренебречь. Распад идет по закону распада вещества с большим $T_{1/2}$. Уравнение имеет вид:

$$N_n = \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1} N_{1,0} \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1)} \right].$$

В результате отношение количеств радиоактивных веществ в ряду сохраняется постоянным

$$\frac{N_n}{N_1} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1)} = \text{const.}$$

Если $\lambda_1 \ll \lambda_2$... λ_n и радиоактивной постоянной первого вещества можно пренебречь, то:

$$\frac{N_n}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_n},$$

$$N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2 = N_3 \lambda_3 = \dots = N_n \lambda_n.$$

Это основное кинетическое уравнение векового равновесия в рядах радиоактивных веществ.

2 Цель работы

В работе необходимо выделить из урановой соли изотоп тория - ^{234}Th (UX_1) и найти его период полураспада.

2.1 Выделение ^{234}Th из урановых солей

Радиоактивный изотоп ^{234}Th (UX_1) имеет период полураспада 24,1 сут и является продуктом радиоактивного распада ^{238}U . Для изотопа ^{234}Th характерен β -распад, $E_{\beta, \text{max}} = 0,19$ (65 %), 0,10 (35 %) МэВ. Будучи одним из членов семейства

урана, он вместе с остальными и самим ураном участвует в формировании естественного радиоактивного фона. Роль урана и его семейства в этом отношении становится особенно понятной, если иметь в виду, что уран на Земле представлен не только в виде минералов, имеющих промышленное значение, но в большей части как рассеянный элемент в малых концентрациях по разным горным породам.

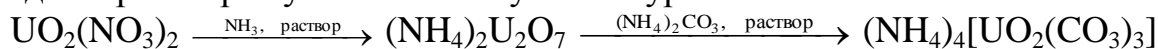
Целью настоящей работы является выделение одного из дочерних радионуклидов, существующих в семействе урана-238, из урановой соли и его идентификация по периоду полураспада.

Измерение активности препаратов, содержащих ^{234}Th (UX_1), осуществляется по активности его дочернего радионуклида ^{234}Pa (UX_2), являющегося следующим после UX_1 в цепочке радиоактивных распадов в ряду ^{238}U . Изотоп ^{234}Pa (UX_2) претерпевает β -распад ($T_{1/2}=1,18$ мин) и имеет более высокую по сравнению с ^{234}Th (UX_1) энергию β -излучения $E_{\beta, \text{max}}=2,31(96\%)$ МэВ.

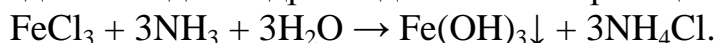
Выделение UX_1 из солей урана (срок хранения соли не менее 1 года) основано на различии химических свойств урана и тория и может быть осуществлено различными способами. Следует иметь в виду, что торий здесь присутствует в микроколичествах (по отношению к урану в виде микропримеси). Его концентрацию можно рассчитать с использованием выше приведенных уравнений.

В настоящей работе выделение тория-234 из раствора уранилнитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ осуществляют по следующим реакциям.

К раствору $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ добавляют раствор карбоната аммония (в избытке). При этом образуется осадок диураната аммония, который в избытке карбоната аммония переходит в растворимую комплексную соль уранила:



Торий в этих условиях образует гидроксид $\text{Th}(\text{OH})_4$. Это труднорастворимое соединение, однако из-за малой концентрации его нельзя выделить в виде индивидуальной твердой фазы. Поэтому для перевода тория в осадок используют носитель, роль которого выполняет гидроксид железа. Для его образования в раствор вводят растворимую соль железа, которая в щелочной среде переходит в осадок гидроксида железа по реакции:



Радионуклид тория (UX_1) сорбируется на образовавшемся осадке $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Таким образом, при добавлении избытка карбоната аммония уран остается в растворе вследствие превращения диураната в хорошо растворимую двойную соль $\text{UO}_2(\text{CO}_3) \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а торий, адсорбированный осадком гидроксида железа, переходит в осадок.

3 Экспериментальная часть

3.1 Оборудование и материалы:

- установка со счетчиком для регистрации β -излучения;
- секундомер;
- микробюретка с механическим затвором;
- лампа для сушки образцов;
- плитка с водяной баней;
- фильтровальная бумага и калька для приготовления препаратов;

– фильтры.

3.2 Посуда:

- мерные колбы на 25 мл - 2 шт.;
- мерные цилиндры на 10 мл;
- колбы конические на 100 мл - 2 шт.;
- воронка;
- промывалка с подкисленной водой;
- бутылъ для слива радиоактивных отходов (справа от раковины);
- крафт-мешок для твердых радиоактивных отходов (справа от устройства для сушки).

3.3 Реактивы:

растворы:

- 1,0 М карбоната натрия;
- 1 н. хлорида аммония;
- 0,5 н хлорида железа (3+);
- 25 %-ного гидроксида аммония;
- дистиллированная вода, подкисленная соляной кислотой.

3.4 Радиоактивные вещества:

растворы:

- 100 г/л и 10 г/л уранил-нитрат, приготовленные из соли, хранившейся более 1 года.

Количество ^{238}U на рабочем месте составляет не более 0,06 г, активность не более 750 Бк.

В работе необходимо приготовить 3 образца:

1. образец UX_1 не содержащий урана.
2. образец урана, свободный в начальный момент от UX_1 .
3. образец урана, находящийся в равновесии с UX_1 .

Препараты готовят путем пропитки стандартных кусочков фильтровальной бумаги, наклеенных на кальку, растворами объема 0,3 мл.

3.5 Выполнение работы

К 2,5 мл 100 г/л раствора уранил-нитрата, полученного у лаборанта и отобранного с помощью бюретки в мерную колбу на 25 мл, добавляют 8-10 мл, т. е. избыток, 1 М раствора карбоната натрия до растворения выпавшего вначале осадка диураната натрия. Затем приливают 2,5 мл 0,5 н. раствора хлорида железа (3+), 2,5 мл 1 н. раствора хлорида аммония, 1 мл концентрированного раствора аммиака и нагревают содержимое колбы на водяной бане до полной коагуляции выпавшего осадка гидроксида железа (3+), увлекающего за собой торий-234 (UX_1).

После охлаждения содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и перемешивают. Осадок отфильтровывают на простом фильтре. Полученный фильтрат используют для приготовления образца №2.

Осадок на фильтре промывают смесью хлорида и гидроксида аммония объемом 25-30 мл и проводят качественную реакцию фильтрата на уран с желтой

красной кровяной солью $K_4Fe(CN)_6$. Для этого в маленький стаканчик отбирают 1 мл проверяемого раствора, подкисляют его 1 мл 0,01 н. раствора HCl и добавляют раствор желтой кровяной соли (1 мл). Отсутствие бурого окрашивания в промывных водах свидетельствует об отсутствии урана.

Промытый осадок растворяют в 7-10 мл 10 %-ной соляной кислоты, ополаскивают фильтр дистиллированной водой, собирая раствор в мерную колбу на 25 мл. Объем раствора доводят до метки. Колбу с раствором закрывают пробкой, содержимое колбы хорошо перемешивают и используют для приготовления образца №1.

Использованные растворы помещают в слив радиоактивных отходов (справа от раковины), а посуду ополаскивают подкисленной водой и ставят на специальный поддон.

Образец №3 готовят из 10 г/л раствора уранил-нитрата, полученного у лаборанта. Этим раствором пропитывают мишень из фольги.

Приготовленные препараты высушивают под лампой и завертывают в кальку. Их активность измеряют на счетчике Гейгера-Мюллера. В промежутках между измерениями образцы хранят в специальных свинцовых контейнерах.

Измерения проводят в течение месяца через 4-5 дней. Образцы №1 и №3 необходимо измерять с точностью 3 %, образец №2 в течение 5 минут, фон – также в течение 5 минут.

Результаты измерений заносят в табл. 2.

Таблица 2. Измерения активности образцов

№ изм.	Дата измерения	Фон, имп/мин	Средняя измеренная активность образца, исправленная на фон, имп/мин		
			1	2	3

По полученным экспериментальным данным необходимо построить графики: полулогарифмический $\ln A_{изп} - f(t)$ для образца №1 и активность–время $A_{изп} - f(t)$ для всех образцов. По ним необходимо определить период полураспада UX_1 .

Полученные значения $T_{1/2}$ сравнивают между собой и с табличными значениями. По виду экспериментально полученных кинетических кривых распада судят о полноте разделения урана и тория.

4. Безопасность труда

В процессе выполнения работы имеют место операции осаждения радиоактивных веществ, разделения твердой фазы и маточного раствора фильтрованием, промывания осадка на фильтре и его растворения. Из исходного раствора, раствора после осаждения (фильтрата) и раствора после растворения осадка готовят радиоактивные образцы. Все операции выполняют на поддоне.

Необходимо соблюдать осторожность при выполнении всех операций с радиоактивными растворами, не допускать их разлива и попадания их на руки и одежду.

В случае попадания радиоактивного раствора на руки, одежду и т.п. необходимо сообщить об этом лаборанту или преподавателю и далее действовать в соответствии с имеющейся инструкцией.

Приготовленные образцы следует сушить в вытяжном шкафу под лампой.

Нельзя использованные радиоактивные растворы и растворы после дезактивации сливать в общую канализацию.

Жидкие и твердые отходы, в том числе приготовленные образцы, по окончании работы сдают лаборанту.

Проверяют чистоту рук и одежды на дозиметрическом приборе.

5. Вопросы (для самостоятельной работы)

1. Основной закон радиоактивного распада. Радиоактивная постоянная, период полураспада. Статистический характер закона радиоактивных превращений. Графическое представление закона.
2. Активность. Единицы измерения активности.
3. Расчет количества нуклида по известной активности и активности нуклида по его количеству.
4. Накопление дочернего нуклида из материнского. Уравнение накопления.
5. Радиоактивное равновесие. Вековое равновесие. Подвижное равновесие. Аналитические выражения и графические зависимости. Примеры. Время максимального накопления.
6. Расчет количества дочернего (или материнского) нуклида по известной активности материнского (или дочернего).
7. Радиоактивные семейства. Равновесие в семействе. Эманация.
8. Цель работы.
9. Объяснить химизм процессов, протекающих при выполнении указанных в описании операций.
10. Для чего в раствор вводят хлорное железо?
11. Назвать радиоактивные нуклиды, присутствующие в растворе, полученном у лаборанта.
12. Как рассчитать концентрацию UX_1 и UX_2 в рабочем растворе?
13. Какие нуклиды присутствуют в образцах 1, 2, 3 в момент их измерения?
14. На каком детекторе выполняются измерения счета образцов?
15. Каким методом определяется период полураспада в настоящей работе?

Библиография

1. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода. Под ред. В.Б. Лукьянова. – М.: Высшая школа, 1985.
- 2 К.Н. Мухин. Введение в ядерную физику. – М.: Атомиздат, 1965.
2. Краткий курс радиохимии. / Под ред. А.В. Николаева. – М.: Высшая школа, 1969.
3. Жерин И.И., Амелина Г.Н. Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 196 с.
4. Практические работы по курсу “Основы радиохимии и радиоэкологии” / Под ред. М.И. Афанасова. – М.: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 80 с.
5. Лабораторные работы по радиохимии. / Под ред. И.А. Коршунова. – М.: Высшая школа, 1970. – 264 с.
6. Баранов В.И., Сердюкова А.С., Горбушина Л.В. Лабораторные работы и задачи по радиометрии. – М.: Атомиздат, 1964. – 308 с.

Учебное издание

КАРЕЛИН Владимир Александрович

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПА ТОРИЯ UХ1 И ЕГО ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПО ПЕРИОДУ ПОЛУРАСПАДА

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «радиохимия» для студентов III курса,
обучающихся по направлению 240501
Химическая технология материалов
современной энергетики»


**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 2,7. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru