

Белорусский государственный университет
Химический факультет

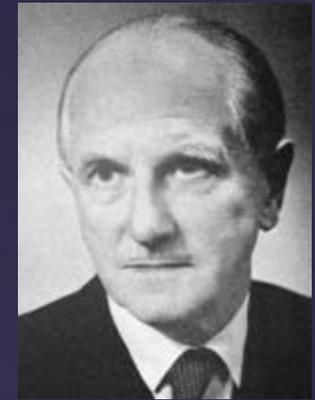


Состояние радионуклидов в различных фазах и методы его изучения

Состояние радионуклида

- ▣ Вся совокупность форм нахождения элемента в данной фазе.
- ▣ Определяется степенью окисления, степенью дисперсности, химической формой существования, положением атомов в кристаллической решетке.
- ▣ Определяет физико-химическое поведение элемента.

Растворы



- 1912 г. : исследования Ф. Панета, диализ растворов нитратов Pb-210, Bi-210, Po-210.
- В нейтральной среде только Pb-210 проникает через полупроницаемую мембрану.
- В слабощелочной не проходит Pb-210.
- Образование коллоидов в нейтральной среде Bi-210 и Po-210, в слабощелочной - Pb-210.
- Панет: радиоактивные изотопы в результате гидролиза ионов после достижения ПР гидрооксидов образуют коллоидные растворы.
- Опыты Годлевского, электрофорез.
- Bi-210 выделяется на обоих электродах одновременно - образование коллоидных частиц с различными по знаку зарядами.

Растворы

- В ряде случаев образование коллоидов радиоактивных элементов наблюдается при концентрациях, при которых ПР не достигнуто.
- Образование коллоидных частиц Bi-210 наблюдается в растворе Bi^{3+} при $[\text{Bi}] = 10^{-10}$ М.
- М. Кюри и Р. Зигмонди: гипотеза образования псевдоколлоидов.
- Псевдоколлоиды – в результате адсорбции на крупнодисперсных или коллоидных частицах загрязнений.
- В специально очищенной воде доля радиоактивного изотопа, отделяемая центрифугированием или ультрафильтрованием, резко падает.



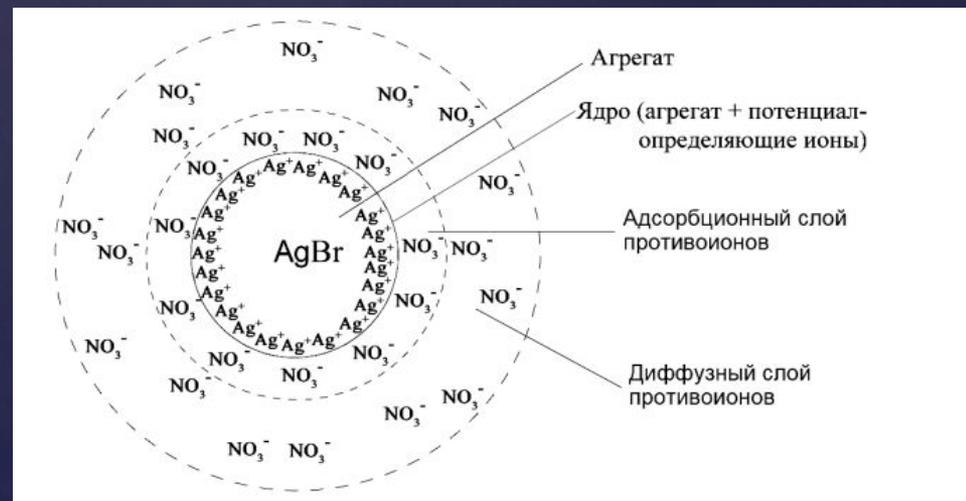
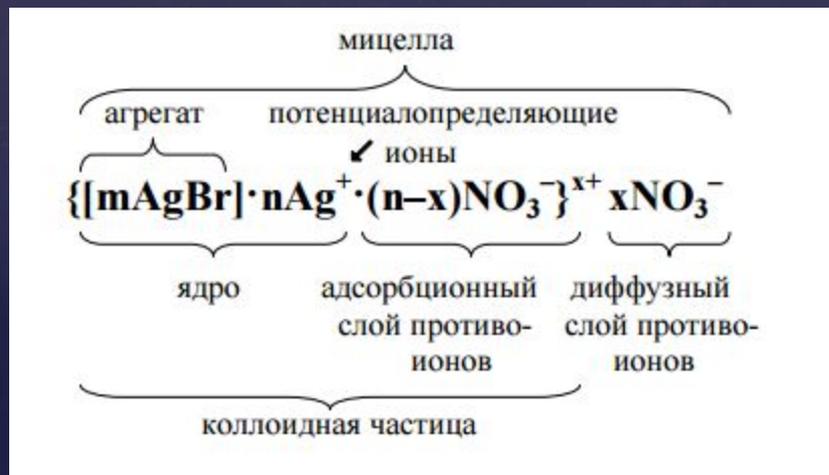
Лауреат Нобелевской премии по химии в 1925 году «за установление гетерогенной природы коллоидных растворов и за разработанные в этой связи методы, имеющие фундаментальное значение в современной коллоидной химии, так как все проявления органической жизни в конечном счете связаны с коллоидной средой протоплазмы».

Коллоидное состояние вещества

- **Коллоидные системы** (коллоиды, др.-греч. κόλλα — клей и εἶδος — вид; «клеевидные») — дисперсные системы, промежуточные между истинными растворами и взвесями.
- Дисперсные системы являются гетерогенными. Состоят из сплошной непрерывной фазы — **дисперсионной среды** и находящихся в этой среде частиц того или иного размера и формы — **дисперсной фазы**.
- Размер частиц: 1 нм - 1 мкм.

Коллоидное состояние вещества

- Значительная доля от всех молекул или атомов находится на поверхности раздела фаз.
- Частицы дисперсной фазы не выпадают в осадок.
- Коллоидные частицы не препятствуют прохождению света.



Растворы

Процессы гидролиза и комплексообразования.

Радионуклиды могут находиться в ионном состоянии, образовывать истинные коллоиды или псевдоколлоиды.

Изотопы щелочных и щелочноземельных элементов образуют истинные растворы.

Истинные коллоиды: обычные коллоидные системы с твёрдыми частичками (дисперсной фазой), состоящими из молекул, содержащих радионуклиды.

Необходимое условие – достижение ПР соединения, образующего дисперсную фазу.

Более надёжный критерий – пороговая концентрация элемента, при которой возможно образование полиядерных продуктов гидролиза.

Псевдоколлоиды: сорбция радионуклидов на частицах посторонних загрязнений, обычно присутствующих в растворе.

Состояние радионуклидов

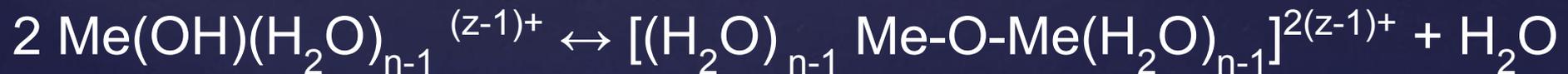
Образование моноядерных гидроксокомплексов



Образование полиядерных гидроксокомплексов



Образование оксокомплексов



Растворы

Влияние pH: в сильноокислой среде большинство радионуклидов образует истинные растворы.

Увеличение pH – образование коллоидных частиц.

Для элементов III группы коллоиды образуются при pH 7, IV и VI группы – pH 3,5 - 5.

Влияние других веществ:

Ионы, образующие с радионуклидом малорастворимые соединения, - образование истинных коллоидов.

Вещества, способные к образованию растворимых комплексных соединений с радионуклидом, - уменьшение радиоколлоидов.



Растворы

Присутствие электролитов в растворе – перезарядка коллоидных частиц и изменение соотношения форм радионуклида.

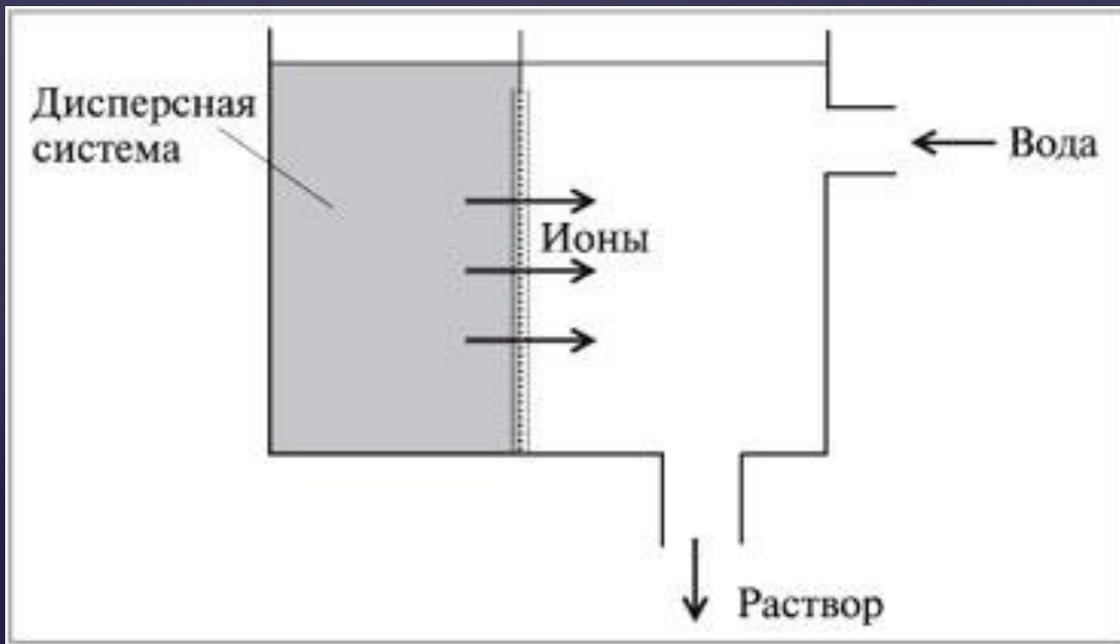
Влияние растворителя: изучено на примере водных растворов, другие растворители изучены мало.

Влияние времени: с течением времени происходит увеличение размера коллоидных частиц.

Диализ

Основан на диффузии и прохождении ионов и молекул через полупроницаемые мембраны.

Мембраны пропускают молекулы и ионы, но задерживают частицы дисперсной фазы.

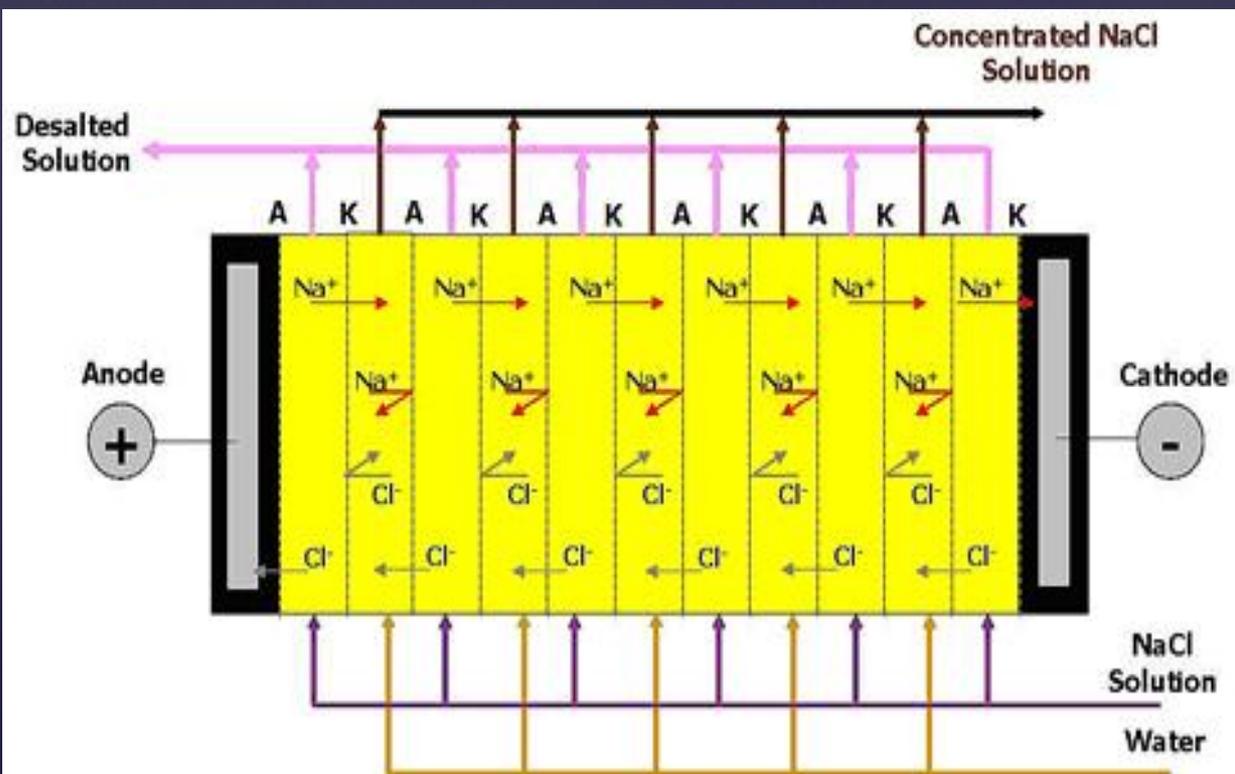


Перегородки из коллодия, пленок целлофана, пленок животного происхождения и т.п.

Коллодий — 4 % раствор нитроцеллюлозы в смеси этанола и диэтилового эфира в соотношении 1:7.

Электродиализ

Основан на электролитической диссоциации и переносе образовавшихся ионов через мембрану под действием разности потенциалов, создаваемой в растворе по обе стороны мембраны.



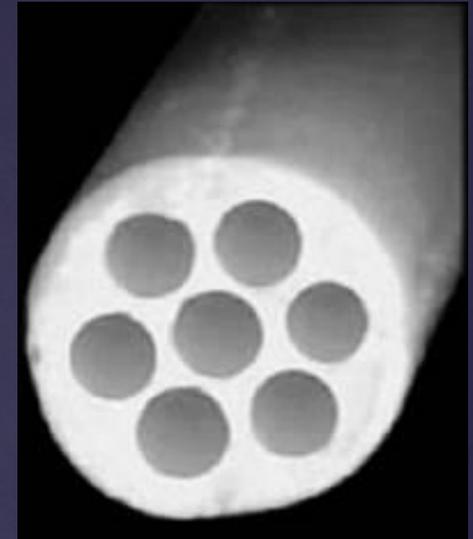
Ионообменные мембраны: высокая электропроводность, проницаемость для ионов, селективность, умеренная степень набухания и достаточная механическая прочность.

Ультрафилтрация

- Баромембранный процесс: жидкость под давлением «продавливается» через полупроницаемую перегородку.
- Размер пор ультрафилтрационных мембран: от 5 нм до 0,1 мкм.
- Подавляющее большинство всех задерживаемых веществ накапливается на поверхности мембраны, образуя дополнительный фильтрующий слой осадка.
- Метод прост и удобен
- Возможность оценки размеров коллоидных частиц путем подбора фильтров с соответствующим диаметром пор.

Ультрафилтрация

- Материал для изготовления ультрафилтрационных мембран - полимерные вещества (ацетат целлюлозы, полисульфон, полиамид, полиимид, полиакрилонитрил и их производные).
- Большинство ультрафилтрационных мембран состоят из тонкого селективного слоя толщиной несколько десятков мк и менее и пористой подложки, которая обеспечивает механическую прочность.
- Полимерным мембранам при их изготовлении могут придаваться разнообразные свойства, что позволяет управлять их селективными характеристиками и устойчивостью к загрязнению различными веществами.

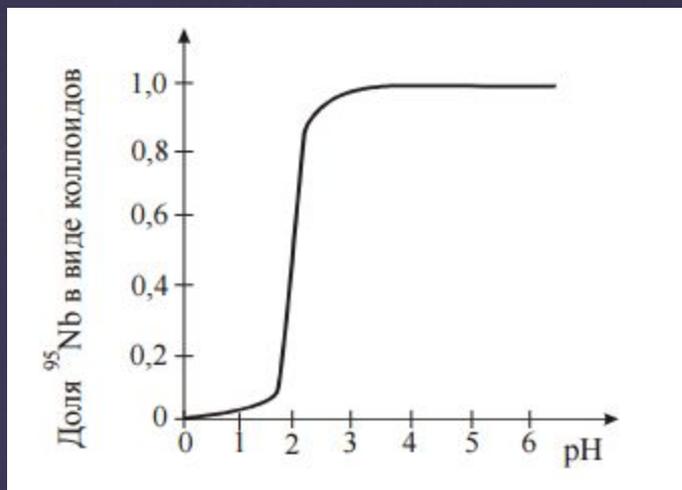


Другие методы

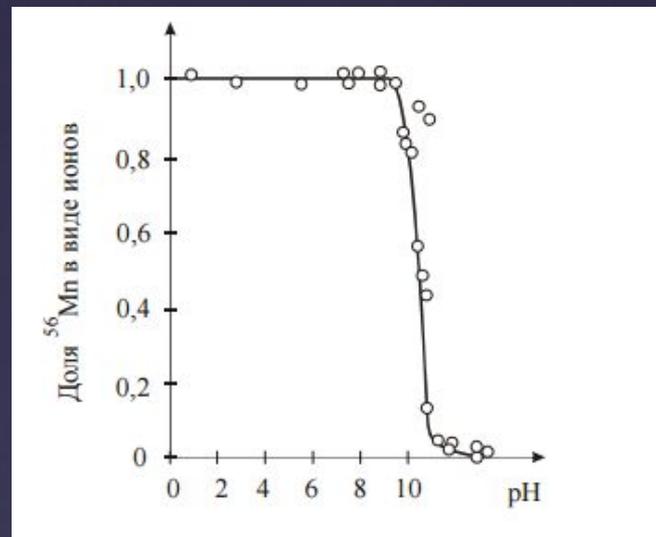
- Центрифугирование
- Ультрацентрифугирование
- Адсорбция
- Десорбция



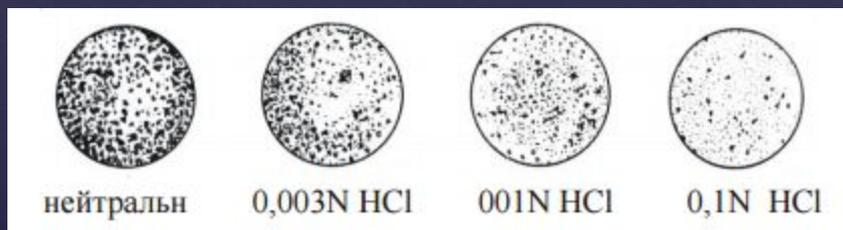
Ультрафильтрация



Диализ

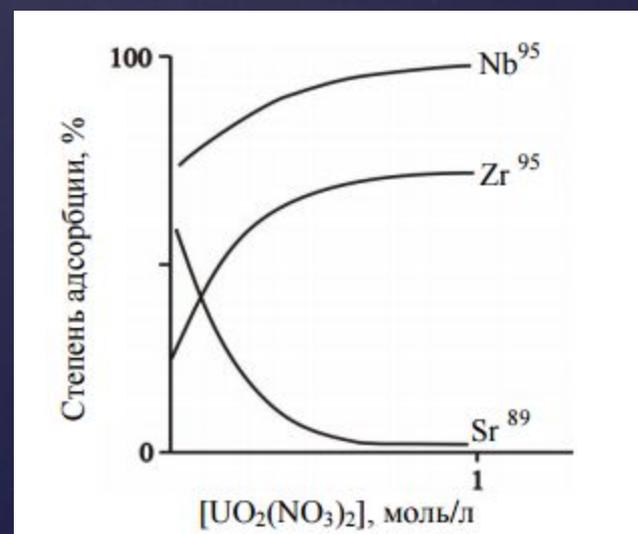


Радиография (висмут)



Адсорбция

(на катионите при повышении концентрации постороннего электролита)



Состояние радионуклидов Th(IV)

- Th(IV) при концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л не осаждается при центрифугировании растворов и не задерживается целлофановой мембраной в опытах по диализу при $\text{pH} < 4,0$.
- Th(IV) в интервале $\text{pH} 1 - 4$ находится в растворе в виде моноядерных форм.
- При $\text{pH} > 4,0$ торий задерживается целлофановой мембраной и начинает осаждаться при центрифугировании уже после одного часа выдерживания раствора. Образование неионных (коллоидных) форм в растворах данного состава.
- При концентрациях $< 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л для тория характерно псевдоколлоидное состояние за счет адсорбции моноядерных комплексов на коллоидных частицах кремниевой кислоты, присутствующих в растворах.

Технология очистки сточных вод спецпрачечной

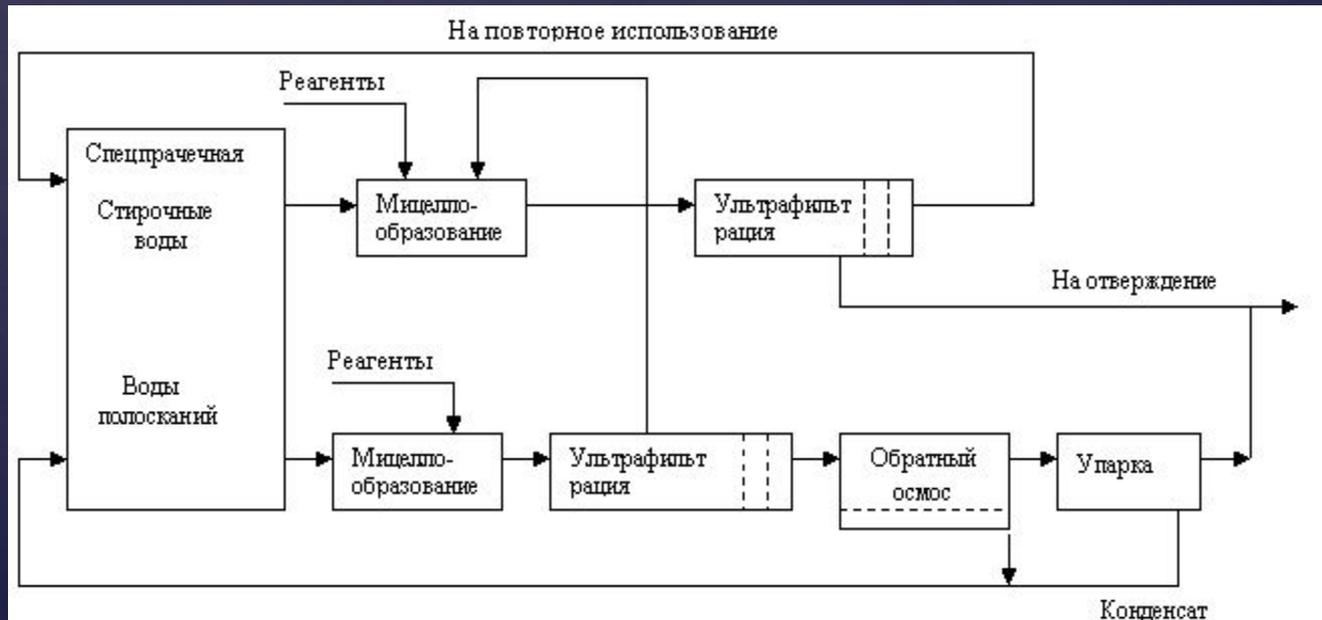
- При дезактивации спецодежды стиркой на 1 кг сухого белья - 100 г моющих средств и около 30 кг воды, из них 12 кг – на стирку и 18 кг – на полоскание.
- При смешении двух потоков – воды стирки и воды полоскания – образуются жидкие низкоактивные сточные воды прачечной со следующим усредненным составом:
 - сухой остаток – 3,5 г/л; в том числе органические вещества и моющие средства;
 - удельная активность – $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ Ки /л.

Традиционная технологическая схема глубокой очистки воды



Схема переработки ЖРО спецпрачечной

- ЗАО “Медиана-фильтр”, ООО НПФ “ГЭЛЛА-ТЭКО”, ВНИИ АЭС
- Выбор реагентов определяется изотопным составом жидких радиоактивных сточных вод.
- Два потока отходов – вода стирки и вода полоскания – проходят свои технологические цепочки, на отверждение поступают только концентрат ультрафильтрации воды стирки и остаток после упаривания концентрата обратного осмоса воды полоскания.



Газовая среда

- Молекулярно-дисперсное состояние и аэрозоли.
- 1906 г.: опыты М. Кюри, радиоактивные изотопы, образующиеся при распаде радона в воздухе, входят в состав агрегатов (аэрозолей), способных осаждаться под действием силы тяжести.
- Естественные и искусственные радиоактивные аэрозоли

Газовая среда

□ **Естественные:**

В результате радиоактивного распада изотопов радона,

При взаимодействии частиц космического излучения с ядрами атомов химических элементов, входящих в состав воздуха. Образующиеся радиоактивные атомы оседают на частицах нерадиоактивной атмосферной пыли.

С поверхности почвы в атмосферу попадает пыль, содержащая радиоактивные изотопы.

□ **Искусственные:** ядерные испытания, технологические или аварийные выбросы на предприятиях ЯТЦ.

□ Аэрозоли более интенсивно образуются в среде полярных газов и паров (паров воды, хлороводорода).

□ Среди радиоактивных аэрозольных частиц ($<5 \cdot 10^{-4}$ Бк) могут присутствовать «горячие» частицы, активность которых может достигать 10^6 Бк.

Радиоактивные аэрозоли

- **Диспергирование веществ, содержащих радиоактивные продукты**

Работы по разгерметизации загрязненного оборудования, шлифовка облученных деталей и сварочные работы.

- **Конденсация и десублимация паров радиоактивных веществ**

Конденсационный метод образования аэрозолей при выбросах в Чернобыле: из реактора (температура внутри 2500 °С) носители радиоактивных веществ попадали в относительно холодный воздух.

Одновременно с конденсацией может происходить десублимация, т. е. переход пара в твердое состояние.

Радиоактивные аэрозоли

- **Адсорбция** радионуклидов на атмосферных аэрозольных частицах

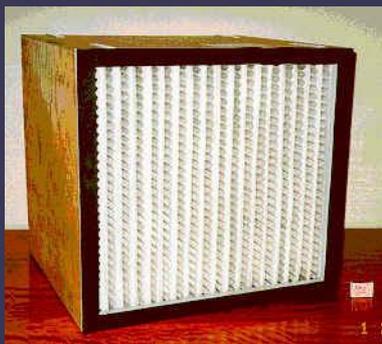
Интенсивность адсорбции радионуклидов определяется удельной поверхностью неактивных аэрозолей.

- **Наведенная активность**

- **Распад инертных газов с последующей их конденсацией**

При радиоактивном распаде из газообразного ксенона образуются твердые аэрозольные частицы радионуклидов цезия, из криптона — изотопы рубидия, конденсирующиеся в высокодисперсные аэрозоли с диаметром 0,13–0,16 мкм.

Стекловолоконистые аэрозольные фильтры



ФАС-3500-Д

Эффективность
очистки по частицам
($d=0,3$ мкм) - 99,95%



Фильтр **ФАП-200** –
для использования
на радиохимических
предприятиях

Фильтры **ФВКП-3250, ФВКТ-3650,
ФВКТ-1640, ФВКВЭ-3650** для
очистки воздуха в зданиях АЭС.

Фильтры **ФВУ** - применительно к
передвижным
фильтровентиляционным
установкам для локальной
очистки воздуха и поверхностей
оборудования от токсичных и
радиоактивных аэрозолей.

Установки фильтровальные комбинированные (УФК)



Для комплексной очистки на АЭС газовых сред от радиоактивных аэрозолей и радиойода в молекулярной и органической формах, производительность 3500, 7000, 10500 и 14000 м³/ч.

Йодный фильтр-сорбер с выемной секцией

Для очистки воздуха АЭС от летучих соединений радиойода фильтр-сорбер **АУИ-1500 ВМ** с выемным сорбционным модулем.

Позволяет существенно снизить эксплуатационные расходы, связанные с заменой отработавшего оборудования на новое после выработки ресурса.

В отработавшем фильтре-сорбере АУИ-1500 ВМ дорогостоящий металлический корпус не подлежит захоронению вместе с сорбентом, а выполняет свои функции на весь период эксплуатации АЭС.

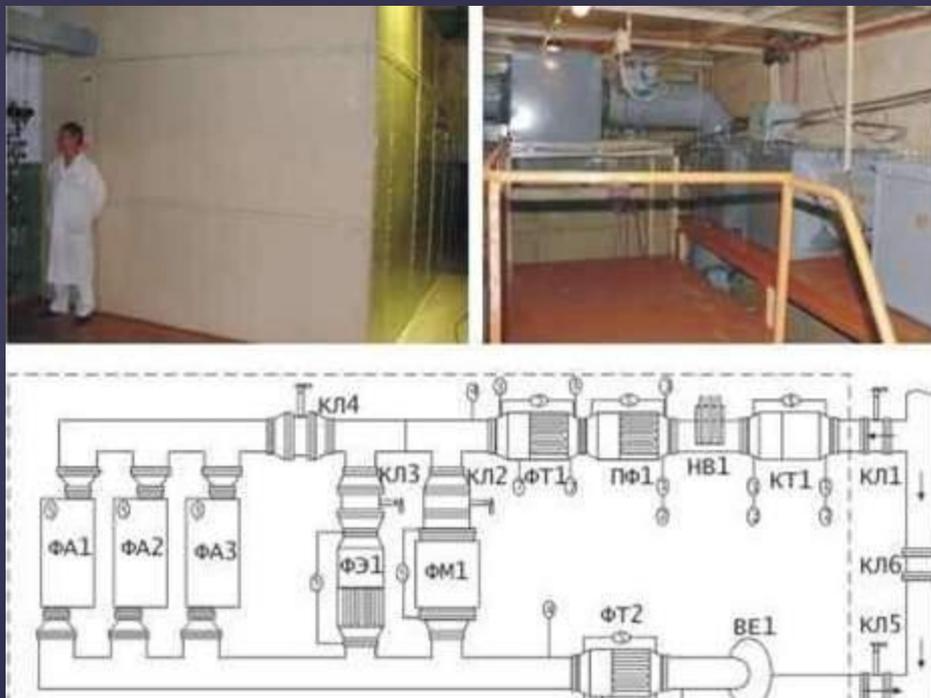


Пассивная система фильтрации

- Для очистки воздуха от радиотоксичных летучих соединений радиоioda применительно к работе реактора при запроектных авариях с полной потерей источников энергоснабжения.
- АЭС "Куданкулам" (Индия) с реакторной установкой ВВЭР-1000
- ПСФ включает фильтровальную установку и 12 теплообменников в виде труб. Фильтровальная установка состоит из шести одинаковых фильтровальных секций, которые имеют две модульные ступени очистки: аэрозольную (2 модуля) и сорбционную (4 модуля).



Действующий полигон для испытаний фильтрационного оборудования в натуральных условиях на базе первой в мире АЭС



Испытания различных модификаций аэрозольных фильтров и йодных сорберов с обеспечением подачи радиоактивного воздуха в широком диапазоне входных параметров по радиоактивности и составу, моделирующих как режимы нормальной эксплуатации на АЭС, так и аварийные режимы.

Твердая фаза

- Минералы и горные породы
- Почвы
- U, Th – в узлах кристаллической решетки, дочерние изотопы – в межкристаллическом пространстве, легко вымываются и мигрируют.



Почвы

Формы нахождения элементов в почвах по их подвижности и участию в питании растений можно подразделить на 3 основные группы:

- ▣ **Элементы, адсорбированные поверхностью твердой фазы почвы, способные при нарушении равновесия в системе «твердая фаза – почвенный раствор» переходить в почвенный раствор.** Эта группа характеризует запас подвижных форм элементов почвы, обеспечивающий длительное снабжение растений элементами питания.
- ▣ **Элементы почвенного раствора.** Предполагается, что эта группа элементов почвы интенсивно используется растениями в начальный период их роста и развития. Концентрация химических элементов в почвенных растворах характеризует их реальную биологическую доступность растениям.
- ▣ **Элементы минерального скелета почвы,** входящие в состав структуры первичных и вторичных почвенных минералов, а также элементы, связанные с практически нерастворимыми органическими компонентами. Эта фракция элементов малоподвижна и не играет заметной роли в питании растений.

Метод выщелачивания

- Избирательное растворение индивидуальных соединений или близких по свойствам групп соединений в результате обработки почвы различными экстрагентами.
- В определенной степени используемые реагенты имитируют действие на почвенные частицы природных вод и растительных выделений (экссудатов).
- Запас подвижных форм химических элементов определяют обычно экстракцией растворами солей, разбавленными растворами кислот и щелочей, комплексообразователей.

Метод выщелачивания

- Использование растворов кислот различной концентрации в качестве экстрагентов для извлечения подвижных соединений элементов, связано с тем, что растения, поглощая элементы питания преимущественно в катионной форме, выделяют в раствор H^+ , что может приводить к понижению рН в ризосфере по сравнению с почвенной средой.
- Использование водных вытяжек с добавлением ионитов. Иониты не оказывают практически никакого химического воздействия на почву: существенно не изменяют рН и не влияют на ионный состав равновесного почвенного раствора. Механизм взаимодействия элементов почвы с ионитами напоминает процессы, происходящие на границе почва – корневая система растений.

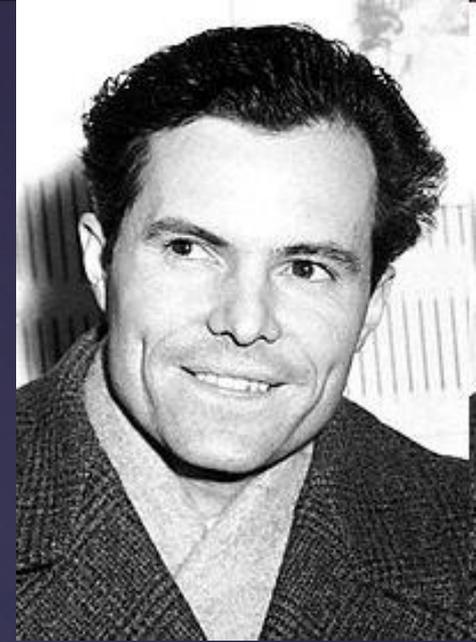
Радиографические методы

- Основаны на преобразовании изображения контролируемого объекта в радиографический снимок или запись этого изображения на запоминающем устройстве с последующим преобразованием в световое изображение.
- В зависимости от используемых детекторов различают:
 - пленочную радиографию
 - ксерорадиографию.

В первом случае детектор скрытого изображения и регистратор статического видимого изображения - фоточувствительная пленка.

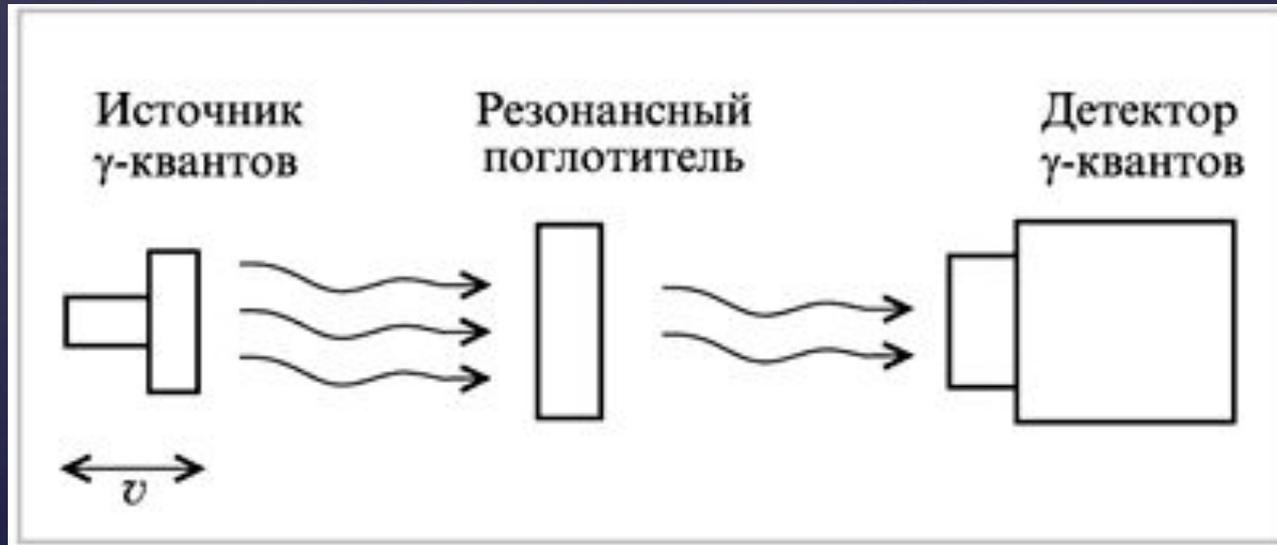
Во втором - пластина, электрические свойства которой изменяются в соответствии с энергией излучения.

Мёссбауэровская спектроскопия



Эффект Мёссбауэра или ядерный гамма-резонанс открыт в 1958 г. Рудольфом Мёссбауэром в Институте им. М. Планка (ФРГ).

Эффект Мёссбауэра — это резонансное испускание и поглощение гамма-лучей без отдачи.

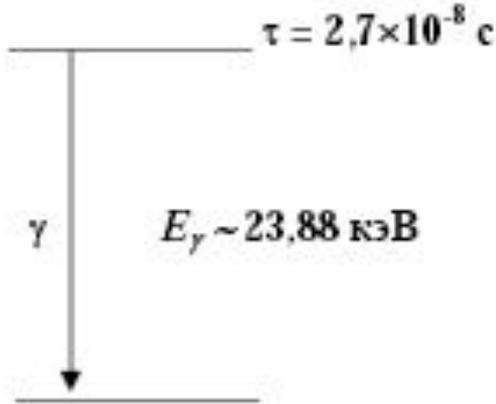


^{119}Sn

Источник

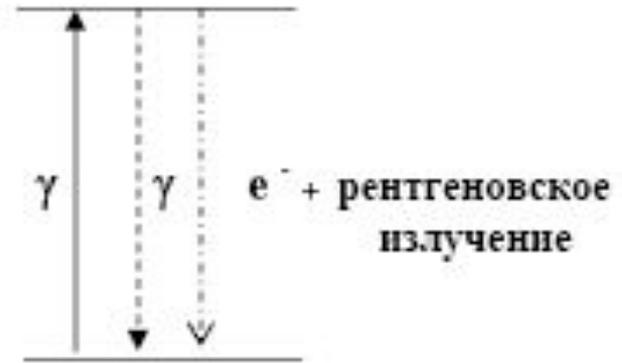
γ
 $\circ \rightarrow$

$I_e = 3/2$



Поглотитель

γ
 $\rightarrow \circ$



Общим во всех случаях является существование ядерного изомерного перехода, при котором находящееся в источнике **радиоактивное ядро**, испуская гамма-квант, переходит в стабильное состояние. Этим излучением облучают поглотитель, содержащий соответствующие **ядра в стабильном** состоянии, с целью их перевода в возбужденное состояние (образование изомера, распавшегося в источнике).

Мёссбауэровские изотопы в периодической системе элементов

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
⁴⁰ K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	⁵⁵ Mn ^[1]	⁵⁷ Fe	Co	⁶¹ Ni ⁶³ Ni	Cu	⁶⁷ Zn	Ga	⁷³ Ge	As	Se	Br	⁸⁰ Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	⁹⁹ Tc	⁹⁹ Ru ¹⁰¹ Ru	Rh	Pd	¹⁰⁷ Ag ¹⁰⁹ Ag	Cd	In	¹¹⁷ Sn ¹¹⁹ Sn	¹²¹ Sb	¹²⁵ Te	¹²⁷ I, ¹²⁹ I	¹²⁹ Xe ¹³¹ Xe
¹³³ Cs	¹³³ Ba	*	¹⁷⁶ Hf ¹⁷⁷ Hf ¹⁷⁸ Hf ¹⁸⁰ Hf	¹⁸¹ Ta	¹⁸⁰ W ¹⁸¹ W ¹⁸² W ¹⁸³ W ¹⁸⁴ W ¹⁸⁶ W	¹⁸⁷ Re	¹⁸⁶ Os ¹⁸⁸ Os ¹⁸⁹ Os ¹⁹⁰ Os	¹⁹¹ Ir ¹⁹³ Ir	¹⁹⁵ Pt ¹⁹⁶ Pt	¹⁹⁷ Au	¹⁹⁹ Hg ²⁰¹ Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
	*	¹³⁹ La	Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁵ Pm ¹⁴⁷ Pm	¹⁴⁷ Sm ¹⁴⁹ Sm ¹⁵¹ Sm ¹⁵² Sm ¹⁵³ Sm ¹⁵⁴ Sm	¹⁵¹ Eu ¹⁵³ Eu	¹⁵⁴ Gd ¹⁵⁵ Gd ¹⁵⁶ Gd ¹⁵⁷ Gd ¹⁵⁸ Gd ¹⁶⁰ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶⁰ Dy ¹⁶¹ Dy ¹⁶² Dy ¹⁶⁴ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁴ Er ¹⁶⁶ Er ¹⁶⁷ Er ¹⁶⁸ Er ¹⁷⁰ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷⁰ Yb ¹⁷¹ Yb ¹⁷² Yb ¹⁷³ Yb ¹⁷⁴ Yb ¹⁷⁶ Yb	¹⁷⁵ Lu	
	**	Ac	²³² Th	²³¹ Pa	²³⁴ U ²³⁶ U ²³⁸ U	²³⁷ Np	²³⁹ Pu ²⁴⁰ Pu	²⁴³ Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

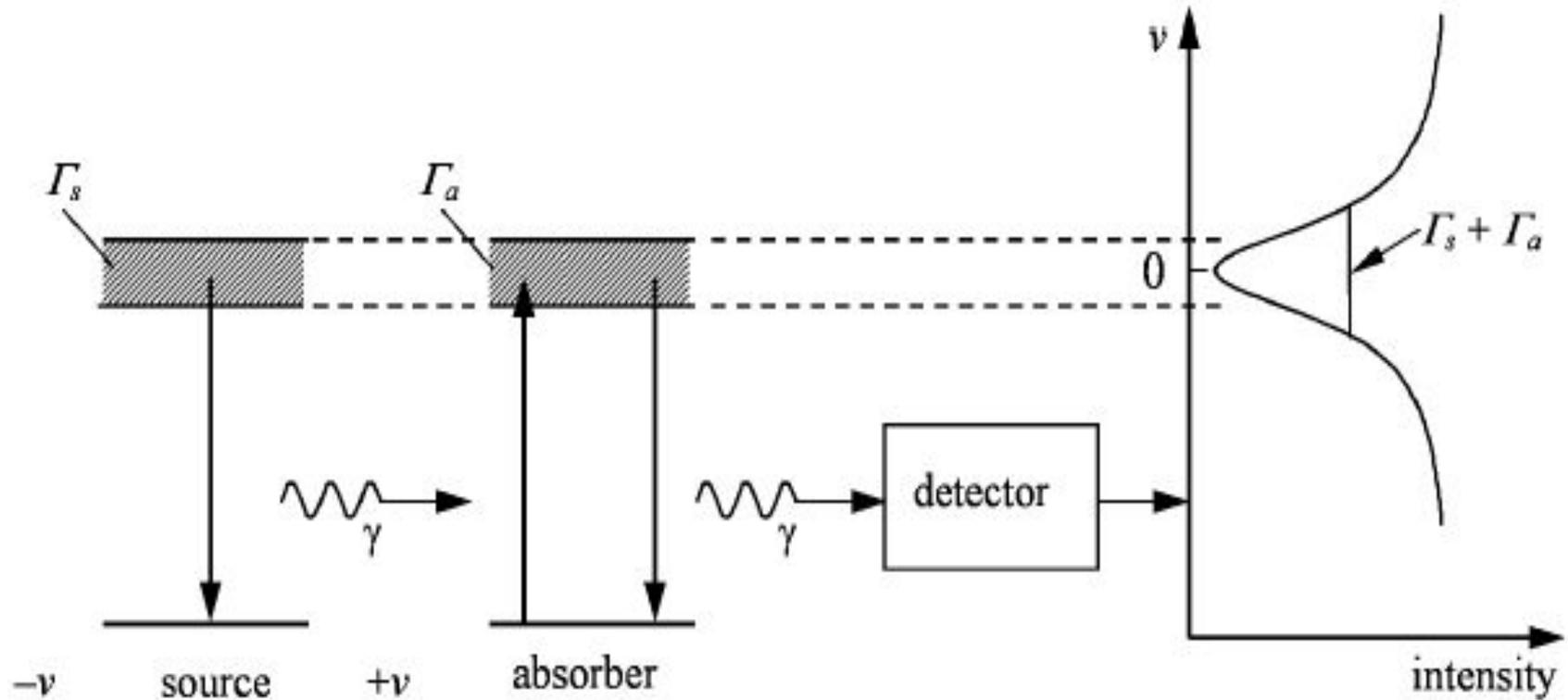
Эффект Мёссбауэра имеет квантовую природу и используется при изучении кристаллических, аморфных и порошковых образцов, содержащих один из 87 изотопов 46 элементов.

Изотопы, применявшиеся в более 1000 работах: ^{57}Fe , ^{119}Sn

Изотопы, использовавшиеся в от 100 до 1000 статьях: ^{61}Ni , ^{67}Zn , ^{99}Ru , ^{121}Sb ,
 ^{125}Te , ^{129}I , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{191}Ir , ^{197}Au , ^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{170}Yb , ^{237}Np

Элементы, имеющие мессбауэровские изотопы, но фактически не применяющиеся на практике: K, Mn, Ge, Kr, Tc, Ag, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Re, Os, Pt, Hg, Pr, Nd, Pm, Sm, Tb, Dy, Ho, Lu, Th, Pa, U, Pu, Am

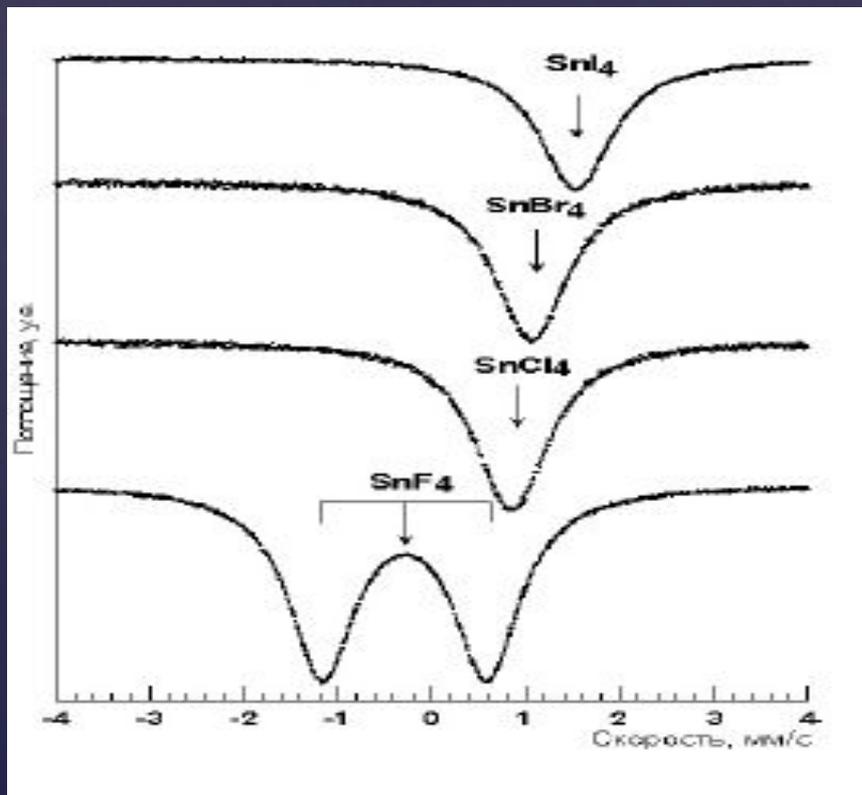
Мёссбауэровский спектр



Резонансный максимум поглощения гамма-излучения получается при некоторой определенной скорости движения источника по отношению к поглотителю, в спектре Мессбауэра наблюдается минимум.

Мёссбауэровский спектр

Химический сдвиг наблюдается, если источник и поглотитель состоят из разных химических соединений элемента.



Мёссбауэровский спектр

Сдвиг в результате эффекта Доплера, связанного с колебаниями атомов в решетке.

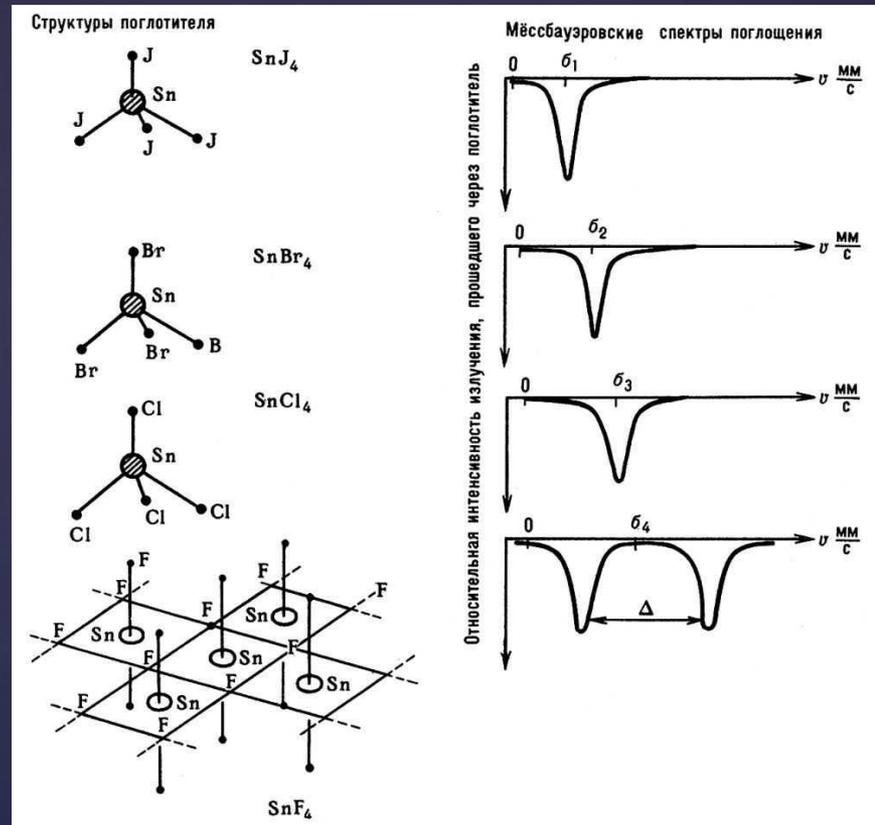
При одинаковом химическом состоянии источника и поглотителя и одинаковой температуре сдвига линий в спектре не наблюдается.

При различии температуры источника и поглотителя к химическому сдвигу добавляется дополнительный сдвиг мессбауэровской линии.

Мёссбауэровский спектр

Квадрупольное расщепление (эффект Штарка) обусловлено взаимодействием квадрупольного электрического момента ядра с неоднородным электрическим полем, что приводит к расщеплению энергетического уровня ядра и появлению в спектре Мёссбауэра двух или более минимумов.

Квадрупольное расщепление определяется градиентом электрического поля на ядре, который зависит от симметрии расположения электрических зарядов вокруг ядра.



Мёссбауэровский спектр

- **Магнитное расщепление (эффект Зеемана)** обусловлен взаимодействием магнитного момента ядра с внешним по отношению к данному ядру магнитным полем.
- Магнитное дипольное взаимодействие приводит к расщеплению основного и возбуждённых уровней ядер, в результате чего в спектре поглощения наблюдаются несколько линий, число которых соответствует числу возможных γ -переходов между магнитными подуровнями основного и возбуждённых состояний.
- Для ядра ^{57}Fe число таких переходов равно 6.
- По расстоянию между компонентами магнитной сверхтонкой структуры можно определить напряжённость магнитного поля, действующего на ядро в твёрдом теле.

