

«Утверждаю»
директор ГЕОХИ РАН
академик

Э.М.Галимов

« ___ » _____ 2003 года

Аналитическая химия актинидов

Составитель:
академик Б.Ф.Мясоедов

1. Введение

Краткий исторический обзор. Открытие естественной и искусственной радиоактивности. Законы радиоактивного распада, единицы радиоактивности. Типы ядерных излучений.

История открытия и изучения актиноидов. Актиниды в природе. Способы получения трансурановых элементов. Устойчивость ядер в ряду актиноидов. Особенности выделения и идентификации радиоэлементов. Актиниды и проблемы ядерной энергетики.

2. Актиниды и периодическая система Д.И. Менделеева

Возникновение актинидной гипотезы (Бор, Сиборг). Общая характеристика гипотезы. Характеристика электронных структур элементов. Химические и физические доказательства актинидного характера элементов с порядковыми номерами 90-104. (изменение устойчивости валентных состояний, поведение на ионообменной колонке, кристаллографические данные об актиноидном сжатии, спектры поглощения растворов, магнитная восприимчивость и др.).

Особенности первых членов ряда (торий, уран). "уранидная" и "торидная" гипотеза (Гайсинский, Захариазен).

Современные данные о состояниях окисления актинидных элементов и закономерностях их изучения.

Трансактиниды (104-114). Их место в периодической таблице элементов. Электронные конфигурации. Экспериментально доказанные (для 104 и 105 элементов) и предсказанные (для 106-114 элементов) химические свойства трансактинидов.

3. Теоретические основы

Особенности химии радиоактивных элементов – изменение количества во времени, работа с ультрамалыми количествами вещества (10^{-5} – 10^{-14} М), высокая степень разбавления, способность к совместному выделению с другими элементами. Состояние следовых количеств элементов в растворе: способность к поли-

меризации, коллоидообразованию, адсорбции. Радиоллиз растворов. Методы исследования состояний микроколичеств актиноидов в растворах. Равновесие реакций и кинетика. Изотопные и неизотопные носители. Изотопный обмен между радиоактивными и стабильными изотопами. Факторы, влияющие на полноту изотопного обмена. Константа скорости изотопного обмена.

Методы выделения и разделения определяемых элементов. Методы, основанные на осаждении и соосаждении. Влияние различных факторов (pH, количества носителя и т.д.). Использование неорганических и органических носителей. Разделения, основанные на соосаждении.

Хроматографические методы. Основы методов (равновесие, коэффициенты распределения, статика и динамика и т.д.). Ионообменная, осадочная и распределительная хроматография. Использование комплексообразующих веществ. Органические высокополимерные сорбенты. Хелатные смолы. Неорганические сорбенты. Бумажная хроматография и тонкослойная. Электрофорез на бумаге.

Экстракционные методы. Основные характеристики метода (коэффициент распределения, равновесие, константа экстракции и т.д.). Типы используемых экстрагентов. Влияние природы кислоты и ее концентрации, комплексообразующих веществ, природы экстрагента и растворителя. Явление соэкстракции и подавления экстракции. Синергизм.

Экстракционно-хроматографические методы. Их преимущества. Требования, предъявляемые к носителям. Подвижная и неподвижная фазы. Количественная характеристика равновесия.

Электрохимические методы. Разделение элементов на платиновом и ртутном катоде. Внешний и внутренний электролиз. Электрофорез. Электролитическое изготовление образцов для радиометрических измерений.

Радиоактивное излучение и методы его измерения. Типы и свойства радиоактивных излучений. Методы регистрации и приборы для измерения радиоактивных излучений. Ионизационные, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы для измерения α -, β -, γ - и нейтронной активностей. Методы α - и γ -спектрометрии. Идентификация радиоактивных изотопов по величине энергии излучения и периоду полураспада. Особенности приготовления образцов для измерения различных видов излучения. Статистические методы обработки результатов измерения радиоактивности.

Техника безопасности при работе с радиоактивными веществами. Физиологическое воздействие радиоактивного излучения. Предельно допустимые дозы облучения. Рентген, бэр. Меры защиты при работе с радиоактивными препаратами и методы расчета защитных экранов. Защитные камеры и боксы. Организация работы с радиоактивными веществами.

4.Актиний

История открытия актиния. Изотопы. Нахождение в природе. Ядерные свойства изотопов актиния 227, 228, 225. Методы искусственного получения изотопов актиния.

Химико-аналитические характеристики актиния и его соединений. Кристаллохимическое сходство соединений актиния и лантана. Поведение актиния в растворах. Окислительно-восстановительные потенциалы. Растворимость. Комплек-

сообразование. Сопоставление устойчивости комплексов Ас и РЗЭ. Аномальное поведение актиния при кристаллизации и ионном обмене.

Качественное определение актиния. Идентификация изотопов актиния по их радиоактивности.

Количественное определение актиния. Радиометрический метод. Определение актиния по α -, β - и γ -излучению. Определение актиния по дочерним продуктам. Методы радиохимической очистки актиния.

Каолориметрический метод. Измерение теплового эффекта при равновесии актиния с продуктами распада.

Спектральный метод. Эмиссионный спектр актиния.

Спектрофотометрический метод. Светопоглощение актиния в растворах неорганических кислот. Реакция актиния с арсеназо III.

Методы отделения актиния от сопутствующих элементов. Методы осаждения. Концентрирование препаратов актиния методами дробной кристаллизации и осаждения. Отделение от РЗЭ. Соосаждение актиния. Осаждение весовых количеств актиния. Примеры отделения Ас от Th и Ra.

Экстракционные методы. Экстракция актиния в виде внутрикомплексных соединений с фосфорорганическими соединениями. Синергетический эффект при экстракции актиния смесями реагентов. Пример отделения Ас от Ra, Th, Bi, Ra, Po.

Хроматографические методы. Отделение актиния от сопутствующих элементов на анионитах. Катионный обмен в растворах органических комплексообразующих веществ. Сравнение поведения Ас и РЗЭ. Выделение граммовых количеств актиния (отделение Ас от Ra). Сорбция актиния на катионитах из растворов неорганических кислот. Распределительная хроматография на бумаге, фторопласте и других носителях. Разделения Ас и Ra

Электрохимические методы. Электрофорез на бумаге, кварцевом песке. Электролиз на ртутном катоде. Методы выделения актиния из руд.

5. Торий

Открытие и нахождение тория в природе. Ядерно-физические свойства изотопов тория, их получение и применение.

Химико-аналитические характеристики тория и его соединений. Гидриды; системы с бором, кремнием и углеродом; соединения с элементами групп VA и VIA; галогениды; соединения с кислородсодержащими анионами; торийорганические соединения. Поведение ионов тория в растворе. Гидролиз. Сорбция из разбавленных растворов. Комплексообразование с неорганическими и органическими лигандами. Сопоставление устойчивости комплексов тория и других четырехвалентных элементов. Пример использования комплексообразования тория для его отделения от примесей методами экстракции и ионного обмена.

Качественное определение тория. Реакция осаждения. Важнейшие цветные реакции тория.

Количественное определение тория. Пределы обнаружения тория химическими, физико-химическими и физическими методами. Точность методов, их продолжительность, преимущества и недостатки. Весовое определение тория, весовые формы.

Титриметрические методы. Прямое и косвенное титрование тория. Примеры комплексонометрического определения тория в присутствии РЗЭ и урана.

Спектрофотометрические методы. Определение тория с реагентами группы арсеназо III. Определение тория в присутствии посторонних примесей без предварительного химического отделения. Экстракционно-фотометрические методы определения микроколичеств тория. Примеры практического использования арсеназо III при определении Th в природных материалах.

Электрохимические методы. Комплексонометрическое определение тория с идентификацией точки эквивалентности методом высокочастотного амперометрического и кулонометрического титрования.

Радиоактивационный метод. Определение тория по короткоживущему ^{233}Th и ^{233}Pa .

Радиометрический метод. Определение тория по α -, β -, γ -излучению. Радиохимическая очистка от радиоактивных примесей. Примеры определения тория в рудах без предварительной химической подготовки.

Масс-спектрометрический метод. Метод изотопного разбавления. Определение тория в урановых рудах.

Флуориметрический метод. Определение тория с морином, некоторыми фиавами и др.

Спектральный метод. Определение тория с использованием дугового источника возбуждения и метода "медной искры".

Методы отделения тория от сопутствующих элементов.

Осаждение органическими и неорганическими реагентами. Концентрирование и выделение микроколичеств тория из растворов

Экстракционные методы. Экстракция тория кислородсодержащими растворителями, аминами, фосфорорганическими соединениями, в виде внутрикомплексных соединений. Синергетический эффект при экстракции тория смесями реагентов. Примеры экстракции тория из сильноокислых растворов.

Хроматографические методы. Ионообменное отделение тория на анионитах и катионитах в растворах минеральных кислот. Практическое использование этих методов. Примеры концентрирования тория из разбавленных растворов. Отделение Th от U и РЗЭ.

Распределительная хроматография на бумаге.

Методы выделения тория из руд, минералов и др. природных материалов. Методы разложения. Методы переработки облученного тория. Методы определения тория в сплавах. Определение примесей в металлическом тории.

6. Протактиний

Изотопы протактиния и их характеристики, нахождение в природе и методы получения. Ядерные свойства изотопов протактиния 231, 234, 233. Химико-аналитическая характеристика протактиния (V) и (IV) в растворах. Особенности поведения в галогенидных растворах. Методы получения четырехвалентного протактиния. Комплексообразование с неорганическими и органическими лигандами.

Качественное обнаружение протактиния. Идентификация изотопов протактиния по их радиоактивности. Цветные реакции протактиния. Количественное оп-

деление протактиния. Радиометрическое определение ^{231}Pa и ^{233}Pa . Спектрофотометрическое определение с арсеназо III и ТТА.

Другие физико-химические и физические методы. Гравиметрическое определение (осаждение в виде гидроокиси, пероксида, фениларсоната, иодата).

Методы отделения протактиния от сопутствующих элементов. Соосаждение с неорганическими и органическими коллекторами. Осаждение весовых количеств протактиния. Экстракция кислородсодержащими экстрагентами, аминами, хелатообразующими экстрагентами. Хроматографическое отделение протактиния: анионный, катионный обмен, сорбция на неорганических сорбентах. Электрохимические и другие методы. Определение протактиния в урановых рудах и облученных материалах.

7. Уран

Уран в природе. Изотопы урана, их характеристика и продукты распада. Разделение изотопов урана. Изотопы урана и проблемы ядерной энергии.

Получение и очистка урана. Предварительное концентрирование. Обжиг и кальцинирование. Извлечение из руд. Выделение урана из растворов, полученных при кислотной или щелочной обработке.

Химико-аналитическая характеристика урана и его соединений. Валентные состояния и их устойчивость. Состояния ионов урана в водных растворах. Значение различных валентных форм урана в химико-аналитической практике. Сравнительная характеристика гидролитического поведения ионов урана в растворах. Комплексные соединения четырех- и шестивалентного урана. Внутрикислотные соединения. Роль и примеры использования комплексообразования в анализе. Потенциалы пар в различных средах. Реакции окисления- восстановления в водных растворах.

Методы качественного определения урана. Обнаружения по флюоресценции в перлах и растворах. Важнейшие цветные реакции урана. Идентификация изотопов урана по их радиоактивности.

Количественное определение урана. Сравнительная характеристика методов в зависимости от объектов анализа и требований к точности и экспрессности.

Весовое определение урана. Весовые формы. Основные неорганические и органические реагенты для весового определения.

Титриметрические методы. Использование реакций окисления- восстановления. Основные титранты- окислители. Потенциометрическое определение урана. Методы, основанные на реакциях комплексообразования.

Спектрофотометрические методы. Характеристика спектров поглощения ионов урана в растворах. Реакции с неорганическими и органическими реагентами. Реагенты группы арсеназо.

Люминесцентный метод. Использование его в анализе природных объектов.

Электрохимические методы. Полярография урана. Механизм реакций восстановления и окисления. Роль комплексообразующих веществ и их использование в полярографическом анализе. Амперометрическое титрование. Кулонометрия урана при контролируемом потенциале. Определение с генерацией титрующего агента. Сравнительная характеристика электрохимических методов по чувствительности и точности.

Радиоаналитические методы. Метод изотопного разбавления.
 Физические методы. Радиометрическое определение урана в природных материалах. Спектральный анализ. Радиоактивационный метод.
 Методы отделения урана от сопутствующих элементов. Наиболее распространенные методы осаждения и соосаждения.
 Экстракционные методы. Экстракция кислородсодержащими экстрагентами. Применение внутрикомплексных соединений урана при его экстракционном отделении от примесей. Использование алкилфосфорных кислот.
 Хроматографические методы. Катионный и анионный обмен. Использование их в анализе руд. Распределительная хроматография на бумаге и силикагеле.
 Электролитические методы.
 Методы выделения урана из руд и способы переработки облученного урана. Методы разложения.
 Методы определения урана в сплавах.
 Спектральные и химические методы определения примесей в препаратах урана.

8. Нептуний

Изотопы и их свойства. Методы получения. Практическое применение.
 Химико-аналитическая характеристика нептуния и его соединений. Валентные состояния и их устойчивость. Окислительно-восстановительные реакции. Диспропорционирование. Методы получения и стабилизации нептуния в различных степенях окисления. Значение различных валентных форм в аналитической практике. Состояние ионов нептуния в водных растворах. Сравнительная характеристика комплексообразования различных валентных форм. Примеры использования реакций комплексообразования для отделения и определения нептуния.
 Качественное обнаружение нептуния. Идентификация по α - и γ -спектрам. Важнейшие цветные реакции нептуния.
 Количественное определение нептуния. Сравнительная оценка и обоснование выбора метода определения. Определение выхода нептуния при анализе по ^{239}Np .
 Гравиметрический метод. Весовые формы нептуния.
 Ядерно-физические методы. Радиометрический метод. Радиоактивационный метод.
 Рентгенофлуоресцентное определение и его возможности.
 Титриметрические методы. Комплексометрические определения. Способы индикации эквивалентной точки.
 Спектрофотометрические методы. Методы, основанные на поглощении ионов нептуния в растворах неорганических реагентов. Методы, основанные на реакциях с органическими реагентами. Определение нептуния (IV) и нептуния (V) с реагентами группы арсеназо.
 Электрохимические методы. Полярографическое определение; типы используемых окислительно-восстановительных реакций. Амперометрическое определение. Потенциометрическое определение: применяемые титранты. Кулонометрическое определение при контролируемом потенциале, титрованием при постоянном токе, с разверткой потенциала. Сравнительная характеристика электрохимических методов.

Гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия.

Методы отделения нептуния от сопутствующих элементов. Окислительно-восстановительные циклы и их значение для отделения нептуния.

Методы осаждения и соосаждения. Осаждение неорганическими реагентами. Применение коллекторов при концентрировании. Лантанфторидный, оксалатный, лантанкалийсульфатный методы отделения от плутония и урана. Осаждение органическими реагентами. Разделение нептуния и плутония осаждением с феноларсеновой кислотой.

Электроосаждение. Виды получаемых осадков.

Экстракционные методы. Экстрагируемость различных валентных форм нептуния. Сравнительная характеристика экстракции нептуния кислородсодержащими растворителями, внутрикомплексными реагентами, аминами. Примеры применения экстракции для аналитических целей.

Хроматографические методы. Катионный и анионный обмен. Распределительная хроматография с применением в качестве неподвижной фазы аминов, фосфорорганических соединений.

Методы выделения нептуния из облученного урана, из растворов, содержащих плутоний и продукты деления, из воды, из биологических объектов.

9. Плутоний

Изотопы и их свойства, способы получения, значение в науке и технике. Получение больших количеств плутония.

Химико-аналитическая характеристика плутония к его соединений. Валентные состояния и их устойчивость. Реакции окисления-восстановления в водных растворах. Способы получения отдельных валентных форм. Потенциалы пар в различных средах. Равновесия, реакции диспропорционирования. Воздействие излучений, устойчивость валентных форм. Гидролиз ионов плутония. Полимеризация Pu (IV). Условия деполимеризации. Комплексные соединения ионов плутония в растворах. Использование комплексообразования в анализе.

Качественные определения плутония. Идентификация важнейших изотопов плутония по их радиоактивности. Характерные цветные реакции.

Количественное определение плутония.

Радиометрический метод.

Спектрофотометрический метод. Сравнительная оценка методов определения: точность, быстрота, селективность, чувствительность. Спектры поглощения ионов плутония в растворах неорганических кислот, их использование в анализе. Внутрикомплексные соединения с реагентами типа торон и арсеназо.

Титриметрические методы. Окислительно-восстановительное титрование. Наиболее употребляемые титранты.

Потенциометрический метод. Использование комплексонов.

Электрохимические методы. Кулонометрическое определение плутония при заданном потенциале в различных средах. Кулонометрия с разверткой потенциала. Возможности метода по точности и селективности. Полярографический метод на ртутных и твердых электродах. Использование комплексообразователей.

Весовые методы. Весовые формы. Главнейшие осадители и методы осаждения.

Методы отделения плутония от сопутствующих элементов. Наиболее распространенные методы соосаждения и осаждения.

Экстракционные методы. Экстракция плутония в виде молекулярных, внутрикомплексных соединений и комплексных анионов с органическими катионами. Использование производных эфиров фосфорной кислоты.

Хроматографические методы. Ионный обмен. Использование комплексообразования. Неорганические сорбенты. Распределительная хроматография. Важнейшие физические и химические методы.

Методы выделения плутония из сложных продуктов.

Определение примесей в препаратах плутония.

Определение продуктов деления в облученном плутонии (стронций, цирконий, ниобий, молибден, рутений, цезий, церий, америций).

10. Трансплутониевые элементы

Получение и свойства изотопов ТПЭ. Основные методы получения легких ТПЭ (Am - Fm). Ядерно-физические свойства основных изотопов ТПЭ, образующихся при нейтронном облучении. История открытия, методы получения и свойства изотопов тяжелых ТПЭ (Md - 114). Возможности синтеза сверхтяжелых ТПЭ и их существование в природе.

Химико-аналитическая характеристика ТПЭ. Валентные состояния. Краткая характеристика методов получения и свойств твердых соединений ТПЭ в различных валентных состояниях. Трехвалентные ТПЭ, их поведение в водных растворах, аналогия с редкоземельными элементами и возможность восстановления до двухвалентного состояния. Четырехвалентные америций, кюрий и берклий в водных растворах, методы их получения и свойства. Пяти- и шестивалентный америций: получение в водных растворах, устойчивость и химическое поведение. Краткая характеристика гидролитического поведения и комплексообразования ионов ТПЭ различных степеней окисления.

Методы определения ТПЭ. Радиометрический метод. Особенности определения ТПЭ по α -, γ -, осколочной и нейтронной активности. Методы α - и γ -спектрометрии. Основные методы радиометрического определения америция, кюрия, берклия и калифорния. Спектрофотометрические методы определения америция в различных валентных состояниях. Определение америция и других ТПЭ с использованием органических реагентов. Электрохимическое определение америция. Другие методы определения ТПЭ (гравиметрия, комплексонометрия).

Методы выделения и разделения ТПЭ. Осадительные методы. Основные малорастворимые соединения ТПЭ, применяющиеся для осаждения: гидроокиси, оксалаты, фториды, двойные сульфаты, двойные карбонаты. Соосаждение микроколичеств ТПЭ с неорганическими соединениями Fe, PЗЭ, Vi и других элементов. Органические соосадители. Хроматографические методы. Применение анионитов и катионитов для группового выделения ТПЭ и для их разделения. Использование неорганических сорбентов. Экстракционные методы. Основные классы экстрагентов, используемых для выделения ТПЭ. Сравнительная экстрагируемость ТПЭ в различных валентных состояниях. Синергетическая экстракция. Примеры применения экстракции для выделения америция, кюрия, берклия, калифорния. Экстракционная хроматография.

Рекомендованная литература

1. *Химия актиноидов*: т.1. Пер. с англ./ Под ред. Дж.Каца, Г.Сиборга, Л.Морсса: М., "Мир", 1991.
2. *Химия актиноидов*: т.2. Пер. с англ./ Под ред. Дж.Каца, Г.Сиборга, Л.Морсса: М., "Мир", 1997.
3. *Химия актиноидов*: т.3. Пер. с англ./ Под ред. Дж.Каца, Г.Сиборга, Л.Морсса: М., "Мир", 1999.
4. К.Келлер. *Химия трансурановых элементов*. М., Атомиздат, 1976.
5. К.Келлер. *Радиохимия*. М., Атомиздат, 1979.
6. В.Д.Нефедов, Е.Н.Текстер, М.А.Торопова. *Радиохимия*. М., "Высш. шк.", 1987.
7. Э.Хайд, Г.Сиборг. *Трансурановые элементы*. М.,ИЛ, 1959.
8. *Аналитическая химия урана и тория*. М.,ИЛ, 1956.
9. Е.С.Пальшин, Б.Ф.Мясоедов, А.В.Давыдов. *Аналитическая химия протактиния*. М., Изд. АН СССР, 1965.
10. *Аналитическая химия урана*. М., "Наука", 1965.
11. В.А.Михайлов, *Аналитическая химия нептуния*. М., "Наука", 1971.
12. М.С.Милюкова, Н.И.Гусев, И.Г.Сентюрин, И.С.Скляренко. *Аналитическая химия плутония*. М., "Наука", 1965.
13. *Плутоний*. Справочник. Под ред. О.Вика. Пер. с англ./ Под ред. В.Б.Шевченко и В.К.Маркова. М., Атомиздат, 1971.
14. Б.Ф.Мясоедов, Л.И.Гусева, И.А.Лебедев, М.С.Милюкова, М.К.Чмутова. *Аналитическая химия трансплутониевых элементов*. М., "Наука", 1972.
15. Несмеянов А.Н., *Радиохимия*, 2-е изд. - М.: Химия, 1978 г.
16. Старик И.Е. *Основы радиохимии*. М.-Л.: Изд.АН СССР, 1960. С.459.