

риях при исследовательских ядерных реакторах союзных республик, а также в Ленинграде и Сибири для удовлетворения нужд соответствующих территориальных зон.

— Обеспечить дальнейшее расширение ассортимента выпускаемых в СССР соединений, меченных радиоактивными изотопами, и медицинских радиоактивных препаратов с учетом кооперации и специализации радиоизотопного производства в рамках СЭВ. Следует обратить особое внимание на создание новых оригинальных отечественных препаратов и изделий.

— Улучшить качество ряда выпускаемых изотопов, источников и меченых соединений — повысить их удельную активность (C^{14} , Ca^{47} , Co^{60} и др.), радиоизотопную чистоту (Na^{24} , As^{74} , Hg^{197} и др.), а также радиохимическую чистоту некоторых меченых соединений и инъекционных растворов.

— Пополнить Государственный фонд стабильных изотопов некоторыми изотопами, отсутствующими или имеющимися в недостаточном количестве, в первую очередь изотопами элементов платино-иридиевой группы, Hg^{196} , Ca^{46} и др.; обеспечить выпуск некоторых стабильных изотопов с лучшими характеристиками по проценту обогащения и чистоте (в частности, соединений с дейтерием, B^{10} и др.).

— Освоить выпуск новых альфа-источников на основе Pu^{238} и Am^{241} , точечных, а также мощных бета-источников с высокой удельной активностью на основе Sr^{90} и Pm^{147} , источников мягкого рентгеновского и γ -излучения, мессбауэровских, а также более мощных и малогабаритных нейтронных источников.

— Освоить выпуск термо-, радиационно- и химически стойких высокоактивных материалов из продуктов деления для использования их в качестве мощных источников излучения; развить работу по созданию новых типов изотопных блоков для генераторов тепловой

и электрической энергии и обеспечить выпуск изотопов Sr^{90} , Cs^{137} , Ce^{144} , Pm^{147} , Pu^{238} и Cm^{244} в объемах, необходимых для нужд развивающейся изотопной энергетики.

— Вести широкие комплексные теоретические и экспериментальные исследования, развивающие и углубляющие научные дисциплины, на которых основаны получение, выделение и разделение изотопов, приготовление меченых соединений и препаратов, создание источников излучения и специальных изделий; осуществлять поиски новых направлений, разработку новых методов, технологических схем и средств получения радиоизотопной продукции высокого качества; совершенствовать и разрабатывать новые методы испытаний и контроля физико-химических, радиационно-физических, эксплуатационно-технических и биологических характеристик источников излучения, меченых соединений и медицинских препаратов.

— Проводить работу по совершенствованию и автоматизации технологических процессов производства изотопной продукции в целях улучшения качества, повышения технико-экономических показателей и снижения себестоимости производства изотопов и отпускных цен на них.

— Улучшить организацию снабжения изотопной продукцией, создав на производствах и во Всесоюзном объединении «Изотоп» постоянно восполняемый резерв пользующихся спросом источников и меченых соединений с тем, чтобы обеспечить оперативное выполнение текущих заказов потребителей.

Можно не сомневаться, что научные и производственные коллективы, ведущие разработку и выпуск изотопной продукции, с успехом решат поставленные перед ними задачи, обеспечат дальнейший прогресс в этой области с тем, чтобы изотопы еще шире использовались в науке, медицине и народном хозяйстве.

Изотопы в научных исследованиях

В. И. Спичин

Изотопы химических элементов приобрели в настоящее время огромное теоретическое и прикладное значение, которое, несомненно, не могли даже и предвидеть авторы открытия замечательного явления изотопии. Как известно, изотопы радиоактивных элементов были обнаружены в 1906—1910 гг. на примерах полного совпадения химических свойств тория,

иония и радиотория, свинца и радия D, радия и мезотория (I), эманаций радия, тория и актиния.

В результате разработки метода масс-спектрометрии в 1912—1919 гг. были открыты первые изотопы нерадиоактивных элементов — неона, аргона, криптона, ксенона, хлора и др. Искусственная радиоактивность, впервые осу-

ществленная в 1934 г. посредством бомбардировки некоторых веществ α -частицами радиоактивных препаратов, позволила получать радиоактивные изотопы элементов, не входящих в классические семейства радия, тория и актиния. Эти возможности еще более увеличились в результате применения ускорителей заряженных частиц, нейтронных источников, а в особенности — ядерных реакторов. Открытие процесса деления тяжелых ядер привело к производству значительного числа ранее неизвестных радиоактивных изотопов.

С другой стороны, разработка диффузионных, дистилляционных, электромагнитных и физико-химических методов позволила осуществить разделение большого числа стабильных изотопов.

В настоящее время обнаружено в общей сложности около 300 стабильных и более 1500 радиоактивных изотопов. Многие из них нашли применение в практике научно-исследовательских работ, в современной технике и некоторых процессах технологии.

Первым применением радиоактивных изотопов для научных исследований было их использование для определения растворимости малорастворимых веществ. В 1913 г. Хевеши и Панет [1] измерили растворимость в воде сульфида и хромата свинца — чрезвычайно малорастворимых соединений. В качестве индикатора был использован изотоп свинца — радий D. В 1917 г. Вл. И. Спицын [2] впервые применил для изучения химии тория и растворимости его малорастворимых соединений индигирование препаратов с помощью радиотория и урана X_1 . Эти исследования положили начало развитию метода радиоактивных индикаторов или — более широко — метода меченых атомов. Впоследствии для тех же целей наряду с радиоактивными начали применяться и стабильные изотопы.

Основной чертой метода меченых атомов является то, что индикаторы используются в ничтожно малой концентрации. В настоящее время обычное количество радиоактивного индикатора, вводимого в изучаемые препараты при проведении различных физико-химических исследований, лежит в пределах от сотых долей до единиц микрокури на грамм основного вещества. Это соответствует тому, что доля атомов индикатора составляет 10^{-10} — 10^{-12} -ю часть от общего числа присутствующих атомов данного элемента. Высокая чувствительность метода меченых атомов обусловлена тем, что современные способы радиометрии позволяют

регистрировать очень малые количества распадающихся атомов, вплоть до единичных актов радиоактивного превращения.

Радиоактивные индикаторы нашли в дальнейшем очень широкое применение для измерения растворимости малорастворимых веществ [3, 4а]. Следует, однако, заметить, что при повышении удельной радиоактивности до единиц, а тем более до десятков и сотен милликури на грамм изучаемого образца начинают наблюдаться осложнения, вызываемые непрерывным излучением заряженных частиц и γ -квантов исследуемым твердым препаратом. В нем возникает большое число дефектов кристаллической решетки, на поверхности появляется электрический заряд, что сопровождается существенными изменениями в структуре двойного слоя на границе твердое тело — раствор. В качестве примера можно привести работу [5]. В ней исследовалась растворимость оксалата церия, меченного одновременно по катиону Ce^{144} и аниону C^{12} при сравнительно высокой удельной радиоактивности препарата (1—2 *мкюри/г*). Результаты измерения растворимости по катиону и аниону в данном случае значительно расходятся вследствие происходящего здесь своеобразного радиохимического гидролиза.

Таким образом, метод меченых атомов с применением радиоактивных изотопов должен осуществляться при небольших удельных активностях — порядка 1 *мкюри* на грамм изучаемого вещества.

Стабильные изотопы в качестве меченых атомов обычно применяются в более высокой концентрации, чем радиоактивные изотопы. Иногда даже не требуется их предварительного выделения в чистом виде. Например, для физико-химических исследований с тяжелой кислородной водой (H_2O^{18}) достаточно повысить ее содержание в обычной воде в 5—10 раз. Впрочем, тяжеловодородная вода, окись дейтерия, доступна в состоянии 100%-ной чистоты. Определение концентрации стабильного изотопа проводится главным образом при помощи масс-спектрометрии, хотя находят иногда применение денсиметрия, рефрактометрия, спектральный анализ и другие методы.

Радиоактивные индикаторы оказались весьма полезными для измерения давления пара труднолетучих веществ. Большой вклад в эту область внесен работами Ан. Н. Несмеянова и его сотрудников [6]. Использовались различные приемы исследования: статический, эффузионный, метод изотопного обмена и др. Таким путем определены низкие давления пара

многих технически важных конструкционных материалов: железа, кобальта, никеля, хрома, молибдена, вольфрама, тантала, а также карбидов ряда металлов. Измерения проводились, в частности, при таких температурных условиях, когда они не могли быть осуществлены методами без радиоактивных индикаторов. Кроме того, полученные результаты являются более надежными.

При изучении испарения твердых растворов (золото — серебро, золото — медь, серебро — медь) показана возможность расчета термодинамических функций (коэффициентов активности, парциальных и интегральных теплот смешения, энтропии и термодинамического потенциала) по величинам скоростей испарения радиоактивных компонентов. Установлено, что из сплавов, образующих эвтектики, идет независимое испарение обоих компонентов (цинк — кадмий). Сплавы, дающие химические соединения, испаряются или как единое целое и могут быть очищены перегонкой (Zn_3As_2 , Cd_3As_3 , ZnAs_2 и др.), или с разложением на поверхности твердого вещества, подобно твердым растворам (цинк — сурьма, индий — сурьма).

Новой главой физической химии, немислимой без применения меченых атомов, нужно считать явления изотопного обмена. Уже на самых первых стадиях развития этой области изотопный обмен дал очень интересные результаты для изучения природы химической связи и подвижности атомов в различных веществах. В работе [7] было показано, что свободный бром, меченный радиоактивным изотопом, не обменивается с твердыми бромидами натрия, калия и кальция, но легко вступает в обмен с бромистым алюминием и железом. Таким образом, подвижность атомов в веществах с полярной связью оказалась значительно большей, чем в случае ионной связи.

А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов [8] первыми применили изотопный обмен к изучению структуры и превращений комплексных соединений. Для комплексных бромидов платины было установлено, что внутрисферные заместители легко обмениваются с ионами из раствора, тогда как центральные атомы изученных соединений практически не вступали в изотопный обмен.

Ценные сведения о строении акваполи и гетерополисоединений были получены путем проведения изотопного обмена их комплексных анионов с мечеными молибдат- и вольфрамат-ионами из раствора, а о характере связи содер-

жащейся в них гидратной воды — обменом с помощью дейтерия [9, 10].

Обширные исследования, имеющие большое теоретическое значение, выполнили А. И. Бродский и его сотрудники [11, 12] по изотопному обмену O^{18} с анионами некоторых кислородсодержащих кислот. Оказалось, что во всех случаях кислота обменивалась быстрее ее кислотной соли, а последняя — быстрее средней соли. Для кислот одного и того же элемента скорость обмена уменьшается с увеличением числа атомов кислорода, непосредственно связанных с центральным атомом ($\text{H}_3\text{PO}_2 > \text{H}_3\text{PO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4$; $\text{SeO}_3^{2-} > \text{SeO}_4^{2-}$ и т. д.). В пределах одной группы периодической системы элементов скорость обмена растет с увеличением порядкового номера элемента ($\text{CO}_3^{2-} < \text{SiO}_3^{2-}$; $\text{MnO}_4^- < \text{ReO}_4^-$ и т. д.).

Опубликовано огромное число работ по применению изотопного обмена водорода для изучения строения органических соединений. В меньшей степени для этой цели использовались радиоактивные изотопы углерода [46]. Интересные результаты получены Я. К. Сыркиным, Е. Н. Гурьяновой и др. [13] по изотопному обмену радиоактивной серы с различными органическими соединениями. Оказалось, что в органических полисульфидах обмен серы довольно легко идет в связях $\text{S} - \text{S}$, но не $\text{C} - \text{S}$.

Влияние высокой удельной радиоактивности твердых препаратов на кинетику изотопного обмена в гетерогенных системах, например $\text{K}_2\text{S}^*\text{O}_4 - \text{SO}_3$, было обнаружено в работах [14].

Разновидностью изотопного обмена являются процессы самодиффузии. Их изучение также было бы невозможным без применения меченых атомов. Первые работы в этой области были проведены для изучения диффузии свинца, меченного изотопом торием В, в расплавленный или твердый свинец [15]. Здесь оказалось возможным измерять ничтожно малые коэффициенты диффузии, порядка 10^{-8} см²/сутки.

В СССР в этой области добился успехов П. Л. Грузин с сотрудниками [16]. При помощи радиоизотопных методов изучена в широкой области температур самодиффузия и диффузия во многих металлах и сплавах, в том числе в таких технически важных, как медь, железо, кремний, никель, титан, цирконий, хром, молибден, вольфрам, различные стали и жаропрочные сплавы. Полученные результаты позволили установить ряд интересных закономерностей, касающихся механизма перемещения атомов

в твердых телах и уровня диффузионной подвижности. Установлено, например, что в сталях диффузионная подвижность легирующих элементов и некоторых неметаллов (углерода, фосфора, серы) резко отличается по своему уровню. Разработанные новые способы изучения и контроля распределения элементов в твердых телах — активационная авторыдиография, радиоизотопное декорирование — позволили повысить чувствительность и разрешающую способность методов исследования. Таким путем удалось, например, впервые получить данные о процессе перераспределения примесей в области (p , n)-перехода у полупроводников [17].

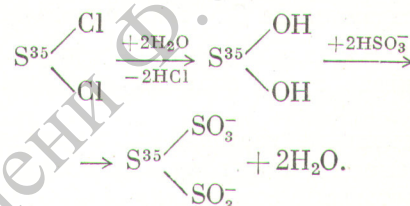
Самодиффузия ионов серебра в бромистом серебре и ионов натрия в хлористом натрии изучалась А. Н. Муриным [18]. Для измерения самодиффузии в жидких системах М. И. Темкин [19] предложил метод капилляра, заполненного меченой жидкостью и погруженного в большой объем немеченой. Таким путем в работе [20] была изучена самодиффузия меченых фосфат- и вольфрамат-ионов и установлены условия образования ими комплексного гетерополианиона, когда скорость диффузии фосфат-иона резко уменьшается.

Радиоактивные и стабильные изотопы приобрели очень важное значение в исследовании явлений гетерогенного катализа [21]. С их помощью были изучены формы участия катализатора в каталитическом процессе, происходящие здесь явления хемосорбции и изотопного обмена, влияние присутствия малых примесей на активность катализатора и т. д. Изотопные методы позволили получить новые сведения о свойствах поверхности катализатора, ее неоднородности. Большой интерес представляет разработанный для изучения адсорбционных свойств катализаторов дифференциальный изотопный метод [22].

Если в катализатор вводятся значительные количества радиоактивного изотопа (единицы и десятки мкюри/г), обнаруживается новое явление, состоящее в значительном изменении каталитической активности твердого тела [23]. В зависимости от природы катализатора и осуществляемой на нем реакции скорость процесса в одних случаях уменьшается, в других — сильно возрастает. Это зависит, по-видимому, от изменения электронного состояния катализатора под действием непрерывно происходящего радиоактивного излучения, а также возникновения в катализаторе электрических зарядов за счет эмиссии заряженных частиц. На

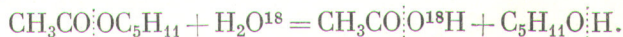
основе указанных исследований в дальнейшем может быть разработан новый радиоизотопный метод значительного повышения активности некоторых промышленных катализаторов [24].

Большой вклад внесли изотопные методы в изучение механизма химических реакций. Здесь в равной мере использовались радиоактивные и стабильные изотопы. Исследования А. И. Бродского и его сотрудников [25], применявших радиоактивный изотоп серы (S^{35}), позволили внести ясность в сложный вопрос строения солей полиотионовых кислот и механизм их реакций. Оказалось, что при получении тритионата из меченого дихлорида серы и нерадиоактивного сульфита радиоактивная сера содержится только в мостике, соединяющем две сульфитные группы:



Все реакции превращения и разложения полиотионатов соответствуют перемещению или обмену целых сульфитных или тиосульфатных групп ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{S}_2\text{O}_3^-$), а не совершаются путем переноса атомов серы, как предполагалось ранее многими исследователями. Одновременно было показано, что в тиосульфат-ионе ($\text{S}_2\text{SO}_3^{2-}$) сульфидная сера не обменивается с остальными атомами серы.

Классическим примером успешного применения меченых атомов в органической химии можно считать изучение механизма реакций этерификации и гидролиза сложных эфиров. Поляны и Сабо [26] в 1934 г. при гидролизе уксусно-амилового эфира применили воду, содержащую избыток O^{18} , с растворенной в ней щелочью. Образовавшийся после реакции спирт имел обычное содержание изотопов кислорода, а весь избыточный O^{18} перешел в кислоту, что подтверждает следующую схему гидролиза:



Таким образом, при реакциях этерификации гидроксильная группа отщепляется от кислоты, а водородный атом — от спирта. До этого много десятилетий считали, что при взаимодействии кислоты и спирта кислота участвует в образовании эфира своим водородным атомом, а спирт — гидроксильной группой.

Радиоактивные и стабильные изотопы применялись после этого в многочисленных исследованиях механизма реакций органической химии [4в]. Можно отметить результаты холоднопламенного окисления бутана (при температуре 285°С). Предполагалось, что промежуточным продуктом здесь является окись углерода. Однако введение в бутан-кислородную смесь небольшого количества CO, меченной изотопом C¹⁴, показало, что удельная радиоактивность CO₂ на всех стадиях реакции значительно меньше удельной активности CO. Таким образом, нужно было заключить, что окисление бутана идет с промежуточным образованием ацильных перекисей ($RC \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OO \cdot \end{smallmatrix}$), кото-

рые распадаются на CO₂ и алкоксильные радикалы RO $\cdot$. Возникновение этих радикалов было подтверждено путем изотопного обмена с три-тем [27].

Радиоактивные изотопы для изучения механизма гомолитических реакций применялись О. А. Реутовым с сотрудниками [28]. При взаимодействии металлической ртути, содержащей Hg²⁰³, с диарилртутью было найдено, что после установления изотопного равновесия тип исходного диарильного производного не изменяется. Отсюда следует, что реакция между диарильными производными ртути и металлической ртутью протекает не по свободнорадикальному механизму. В отличие от этого обмен между трифенилстибином и металлической сурьмой, по-видимому, происходит по свободнорадикальному механизму.

Применение органических соединений, меченных C¹⁴, позволило установить явления изомеризации радикалов, образующихся при распаде этих веществ [29]. Например, разложение меченой перекиси бутирила, протекающее по уравнению

$(CH_3CH_2^*CH_2COO)_2 \rightarrow 2CH_3CH_2^*CH_2\cdot + 2CO_2$,
сопровождается изомеризацией возникающего пропильного радикала:

$CH_3CH_2^*CH_2\cdot \rightleftharpoons CH_3CH_2\cdot CH_2^*$,
которая связана с миграцией водорода, а не метильной группы.

Много применений нашли радиоактивные изотопы в электрохимии [30]. С их помощью измеряют токи обмена между электродом и раствором соответствующей соли. Здесь обнаружено интересное явление: в обмене принимают участие десятки, а иногда и сотни атомных слоев

металла, хотя самодиффузия металлов в твердом состоянии ничтожно мала.

Радиоактивные индикаторы позволили во многих случаях разъяснить механизм процессов электроосаждения. Известно, что при электролитическом хромировании применяют растворы, содержащие одновременно трех- и шестивалентный хром. Если пометить радиоактивным изотопом соль трехвалентного хрома, получающийся металл нерадиоактивен. Если же радиоактивная метка находится в форме хромат-иона, происходит выделение радиоактивного хрома. Таким образом было установлено, что катодному восстановлению подвергается непосредственно ион CrO₄³⁻.

С помощью радиоактивных изотопов было показано, что при образовании электролитических осадков меди, никеля, цинка и других металлов компоненты электролита включаются в их состав [31, 32].

Радиоактивные изотопы могут оказать непосредственное влияние на работу гальванических элементов. Как было сообщено в работе [33], введение значительных количеств (10—20 *мгори/г*) радиоактивного цинка в катод, а радиоактивного серебра — в анод цинк-окисно-серебряного гальванического элемента позволяет повысить его электродвижущую силу и уменьшить время съема разрядного тока. Это открывает новые перспективы в исследовании и применении гальванических элементов.

Изотопные методы получили большое применение в аналитической химии [34]. Высокая чувствительность радиометрических измерений позволяет определять ничтожно малые количества радиоактивных изотопов (порядка 10⁻¹²—10⁻¹⁶ г). Поэтому радиоактивные индикаторы играют очень важную роль в проверке аналитических методик. Таким путем, например, Д. И. Рябчиков и М. М. Сенявин разработали рациональный способ анализа смесей редкоземельных элементов, применяя жидкостную экстракцию церия (IV), электрохимическое выделение самария, европия и иттербия на ртутном катоде, ионообменную хроматографию для разделения остальных редкоземельных элементов. Использование радиоактивных индикаторов позволило установить оптимальные условия проведения анализа.

При помощи радиоактивных изотопов сурьмы и мышьяка А. К. Бабко и М. И. Штокало проверили стандартные методы определения этих элементов в металлической меди и предложили способ выделения их следов посредством соосаждения.

Применение радиоактивного изотопа кальция [35] позволило обнаружить, что при анализе смеси CaCl_2 и MgCl_2 оксалатное осаждение кальция и последующее фосфатное осаждение магния не дают удовлетворительного разделения: оба осадка содержат значительные количества второго элемента. Кроме того, они увлекают натрий из раствора, что было установлено с помощью радиоактивного изотопа (Na^{22}).

В работе [36] аналогичное явление было обнаружено при исследовании полноты разделения бария и стронция сульфатным методом. Использовались радиоактивные изотопы Sr^{89} и Ba^{140} . В осадке сульфата бария обнаруживалось до 6—8% стронция. Примерно 13% бария оставалось в растворе. Вместе с тем было установлено, что при $\text{pH} = 4$ барий осаждается полностью, а захват стронция является минимальным. Подобных стронция можно привести очень много. Радиоактивные индикаторы стали общепринятым средством проверки точности и чувствительности методов аналитической химии.

В современной практике нашли некоторое применение аналитические методы, в которых используются радиоактивные реактивы. Сюда относятся, например, радиометрическое титрование. Но в особенности важен метод изотопного разбавления. Он позволяет определять малое количество элемента без количественного выделения его из смеси. К исследуемому раствору добавляется известное количество меченого соединения того же элемента и проводится осаждение (неполное) элемента соответствующим реактивом. Уменьшение удельной радиоактивности осадка по сравнению с введенным меченым соединением позволяет рассчитать содержание определяемого элемента в растворе. Впервые этот метод был применен для определения свинца в гранитах [37, 38]. Сейчас он получил широкое распространение не только в неорганическом, но и в органическом анализе. Например, при помощи этого метода можно определять содержание аминокислот в сложной смеси органических соединений.

Новая область современной аналитической химии — определение короткоживущих изотопов, образующихся в результате ядерных реакций в смеси с другими радиоактивными изотопами и материалом мишени.

Исследования [39], проведенные на радиоактивных изотопах висмута, иода, циркония, иттрия, церия, железа, фосфора, кобальта и других элементов, показали, что даже при ультрамалых концентрациях коэффициенты раз-

деления элементов методом жидкостной экстракции в основном сохраняются. Аналогично поведение элементов при их дистилляции из растворов не зависит от концентрации, а определяется только способностью присутствующих соединений элементов к улетучиванию.

Иначе обстоит дело с нормальными электродными потенциалами. При ультрамалых концентрациях часто наблюдается возрастание величин потенциалов, что иногда приводит к осаждению микропримеси вместе с основным выделяемым элементом. Например, на платиновом катоде Bi^{210} выделяется вместе с медью (до 10%), в то время как макроколичества висмута (1 мг/мл) в этих же условиях не выделяются.

Соосаждение микрокомпонента растворов с кристаллическими осадками макрокомпонента в случае их изоморфизма или изодиморфизма подчиняется закону Хлопина [40] и может быть количественно рассчитано. При отсутствии изоморфизма или в случае выделения аморфных осадков макрокомпонента картина усложняется, и здесь начинают играть главную роль процессы адсорбции.

В нашу задачу не входит рассмотрение исследований, выполняемых с помощью радиоактивного анализа, так как в этом случае радиоактивные изотопы не вводятся в изучаемое вещество, а образуются в нем под действием нейтронного или другого излучения. Однако на одном физическом методе выполнения химических анализов следует остановиться. Известно, что β -частицы способны отражаться от различных веществ. Степень отражения зависит от порядкового номера элемента, т. е. от общего числа электронов, имеющих в атоме. Н. А. Богданов и В. Ф. Функе [41] предложили использовать отражение β -частиц Tl^{204} для выполнения экспресс-анализов сплавов хрома с ниобием или железа с вольфрамом. Точность определения достигает $\pm 2\%$. Таким путем можно анализировать и другие бинарные сплавы с резко отличными по своему атомному номеру элементами. Этот метод получил развитие в различных вариантах. На американском космическом корабле «Сервейор-5», совершившем мягкую посадку на поверхность Луны, химический анализатор содержал 100 мкюри Sm^{242} ($T_{1/2} = 162$ дня), испускающего α -частицы с энергией 6,11 Мэв. Определение химического состава лунных пород проводилось измерением рассеяния α -частиц по методу (α, p)-реакций. Es^{254} ($T_{1/2} = 480$ дней) был использован в этом анализаторе как контрольный источник стандартного α -излучения (6,44 Мэв) [42].

Для различных разделов физики, химии и прикладных наук представляет интерес эманационно-термический метод исследования. В изучаемое твердое вещество вводится радиоактивный изотоп, образующий при своем распаде газообразный радиоактивный продукт — эманацию. Чаще всего для этих целей используется торий X, изотоп радия Ra^{224} . Он имеет период полураспада $T_{1/2} = 3,64$ дня и, выбрасывая α -частицу, превращается в эманацию тория Rn^{220} ($T_{1/2} = 54,5$ сек). При обычных условиях эманация задерживается в кристаллической решетке исходного вещества. Если препарат нагревать, то в момент прохождения в нем химических реакций, явлений рекристаллизации или других подобных превращений кристаллическая решетка испытывает нарушения и радиоактивный газ получает возможность выделиться из нее. Таким путем, измеряя в специальном приборе количество выделяемой эманации при постепенно повышающейся температуре препарата, можно снять радиотермограмму и судить о превращениях, происходящих в изучаемом образце. Впервые этот метод был предложен Ханом [43] и развит у нас в различных направлениях К. Б. Заборенко с сотрудниками [44]. Метод применен для обнаружения температур фазовых переходов и особенно эффективен, когда другие приемы исследования малоприменимы. Таким путем были изучены окислы элементов, соли гетерополикислот, ферриты, стекла, силикаты, полимеры и т. д. На основании экспериментально найденных коэффициентов эманирования могут быть рассчитаны размеры частиц твердых тел, удельная поверхность, диффузионная длина, энергия активации диффузии, проведена оценка дефектности структур и т. д. Особенно ценна возможность обнаружения изменений веществ непосредственно в процессах нагревания или облучения.

При изучении смесей твердых компонентов была показана возможность проследить за процессами отжига, спекания, термического и щелочного разложения. Были построены диаграммы состояния в областях, для которых обычные методы оказались неприменимы. Например, в работе [45] определены температуры плавления реакционных смесей $KBeF_3 - KPO_3$ в области таких концентраций, для которых обычный дифференциально-термический анализ неприемлем.

Радиоактивные и стабильные изотопы играют важную роль еще в одном современном методе научного исследования — γ -резонансной спек-

троскопии (эффект Мёсбауэра) [46], которому в этом сборнике посвящается специальная статья.

Радиоактивные изотопы Na^{22} и Cu^{64} (позитронные β -излучатели) нашли интересное применение, о котором следует упомянуть [47]. Связанные состояния позитронов в многоэлектронных системах служат примером совершенно нового типа химических связей. Есть, например, данные о возникновении молекулы из двух атомов гелия, связанных друг с другом позитроном. Но особенный интерес представляют наблюдения образования и гибели позитрония — частицы, состоящей из позитрона и электрона, химически сходной с водородным атомом, но в 920 раз более легкой. Это своеобразный меченый атом, отличающийся от обычных радиоактивных атомов тем, что и время его жизни, и механизм распада зависят от свойств окружающей среды.

«Концентрация» атомов позитрония в условиях опытов с лабораторными источниками Na^{22} и Cu^{64} едва достигает 1 частицы в 1 см^3 . Но благодаря регистрации аннигиляционного излучения позитрона удается при помощи схем совпадений проследить за судьбой каждого отдельного атома и изучить, таким образом, химические реакции позитрония как аналога водорода — его окисление, замещение, присоединение, орто-параконверсию.

Очень малое время жизни позитрония относительно аннигиляции ($10^{-7} - 10^{-10}$ сек) позволяет использовать его как стандарт для изучения самых быстрых химических реакций. Позитроний оказался чувствительным детектором, регистрирующим присутствие свободных атомов и радикалов в газах, а также отражающим строение координационной сферы в случае парамагнитных комплексообразователей в растворах («размазанность» непарных электронов по этой сфере).

Изотопные методы исследования широко применяются не только в химии и физике, но и в других областях естествознания. Они уже сейчас имеют огромное значение в биологии, биохимии и медицине [48]. Достаточно упомянуть о разгадке механизма процесса фотосинтеза. Исследованиями А. П. Виноградова и Р. В. Тейс [48] на примере водоросли элодеи (*Elodea canadensis*) было показано, что выделенный при фотосинтезе кислород имеет изотопный состав кислорода воды, но не атмосферной CO_2 . Это было позднее подтверждено работами зарубежных авторов на других биологических объектах. Открытие происхождения

выделяемого растением кислорода из воды имеет фундаментальное значение, так как выяснение источника этого кислорода предопределяет пути всего процесса, а почти все ранее предлагавшиеся схемы исходили из неверных предположений об образовании кислорода из CO_2 .

Меченые атомы были использованы для разрешения многих спорных вопросов биохимии. Применение радиоактивного углерода позволило получить новые сведения о механизме ассимиляции CO_2 зелеными растениями, уточнить различные стадии процессов брожения. Радиоактивный углерод, изотопы фосфора и азота оказали помощь в изучении процессов дыхания, синтеза жиров, углеводов и аминокислот.

Изотопные методы дали очень ценные результаты в физиологии. Была открыта высокая динамичность процессов распада и последующего нового синтеза жиров, углеводов и белков, что приводит к быстрому их обновлению в тканях и органах. Здесь большую роль сыграло использование дейтерия, изотопов углерода, азота, фосфора и серы. Применение радиоактивного иода при заболеваниях щитовидной железы для диагностики и лечения успешно используется в медицине.

Изотопы нашли применение в исследованиях, связанных с сельским хозяйством. Здесь можно отметить использование азотных удобрений с повышенным содержанием стабильного изотопа N^{15} . Масс-спектрометрический контроль почвы и растений позволил установить оптимальные методы и сроки внесения удобрений для более эффективного усвоения их растениями [49]. Пометка радиоактивными изотопами некоторых насекомых дала возможность уточнить их экологию в природных условиях [50].

Меченые атомы нашли также полезные применения в почвоведении, геологии [51] и, особенно, в гидрологии [52].

Из приведенного сообщения видно, какие важные результаты получены наукой при использовании в широком масштабе изотопных методов. Эти успехи достигнуты благодаря тому, что в нашей стране 20 лет назад было положено начало промышленному получению радиоактивных и стабильных изотопов, организован выпуск необходимого научного оборудования и подготовлены квалифицированные кадры, способные умело и эффективно применять изотопы на практике.

Изотопные методы — одна из передовых форм развития современной науки, и мы уверены, что советскими учеными в ближайшие годы будут сделаны в этой области новые ценные открытия,

помогающие использованию ресурсов природы и содействующие росту материально-технического уровня нашей страны.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hevesy, F. Paneth. Z. anorgan. Chem., 82, 322 (1913).
2. В. И. Спицын. «Ж. Русского хим. общ-ва», 49, 357 (1917).
3. А. Валь, Н. Боннер. Использование радиоактивности при химических исследованиях. М., Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 84.
4. А. И. Бродский. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1957: а) стр. 427; б) стр. 287, 326; в) стр. 354; г) стр. 471.
5. Н. Г. Мощанская, В. И. Спицын. «Докл. АН СССР», 175, 642 (1967).
6. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
7. Н. Е. Брежнева, С. З. Рогинский. «Успехи химии», 7, 1503 (1938).
8. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов. «Докл. АН СССР», 123, 918 (1939).
9. В. И. Спицын, Е. А. Торченкова. «Докл. АН СССР», 95, 289 (1954).
10. В. И. Спицын. «Ж. неорганич. хим.», 2, 502 (1957).
11. А. И. Бродский, В. В. Сулима. «Докл. АН СССР», 92, 589 (1953).
12. А. И. Бродский, Н. А. Высоцкая. Там же, 101, 869 (1955).
13. Е. Н. Гурьянова, Я. К. Сыркин, Л. С. Кузина. Там же, 86, 107 (1952); Е. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева. «Ж. физ. хим.», 28, 60 (1954).
14. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко. «Атомная энергия», 5, 463 (1958); И. Е. Михайленко, В. И. Спицын. «Докл. АН СССР», 131, 129 (1960).
15. J. Groh, G. Hevesy. Ann. Phys., 63, 85 (1920); G. Hevesy, A. Obrutscheva. Nature, 115, 674 (1925).
16. П. Л. Грузин. «Докл. АН СССР», 86, 289 (1952).
17. П. Л. Грузин и др. Диффузия в металлах и сплавах. Тула, Изд. Тульского политехн. ин-та, 1968, стр. 238, 279.
18. А. Н. Мурин. «Докл. АН СССР», 74, 65 (1950); А. Н. Мурин, Б. Лурье. Там же, 73, 933 (1950).
19. М. И. Темкин. Nature, 136, 552 (1935).
20. В. И. Спицын, Ф. М. Спиридонов, И. Д. Колли. «Ж. физ. хим.», 32, 1143 (1958).
21. С. З. Рогинский. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 505.
22. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский. «Докл. АН СССР», 57, 157 (1947); Н. П. Кейер. В сб. «Катализ». Киев, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 40.
23. А. А. Баландин и др. «Докл. АН СССР», 121, 495 (1958).
24. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко. «Атомная энергия», 21, 277 (1966).
25. А. И. Бродский, Р. К. Еременко. «Докл. АН СССР», 95, 539 (1954); 101, 487 (1955); «Ж. общ. хим.», 24, 1142 (1954); 25, 1142 (1955).
26. M. Polanyi, A. Szabo. Trans. Faraday Soc., 30, 508 (1934).

27. А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман. «Ж. физ. хим.», **29**, 1410 (1955).
28. О. А. Реутов. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», **6**, 684 (1958).
29. О. А. Реутов, Т. Н. Шапкина. «Докл. АН СССР», **133**, 381 (1960).
30. М. Н. Гайсинский. Ядерная химия и ее приложения. М., Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 569.
31. А. А. Сутягина, К. М. Горбунова. «Ж. физ. хим.», **35**, 1769 (1961).
32. Н. А. Балашова, Н. А. Пангаров, З. В. Семенова. «Защита металлов», **2**, 80 (1966).
33. Викт. И. Спицын, И. Е. Зимаков, Б. И. Брянцев. «Докл. АН СССР», **175**, 875 (1967).
34. И. П. Алимарин. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955)». Т. 15. М., Машгиз, 1957, стр. 79.
35. В. П. Шведов. «Ж. аналит. хим.», **3**, 147 (1948).
36. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, П. А. Сазонов. «Ж. аналит. хим.», **7**, 269 (1952).
37. G. Nevesy, R. Hobbie. Z. anal. Chem., **88**, 1 (1932).
38. И. Е. Старик. «Пробл. сов. геол.», **3**, 70 (1933).
39. А. К. Лаврухина. «Ж. аналит. хим.», **10**, 203 (1955).
40. В. Г. Хлопин. «Тр. Гос. радиевого ин-та», **4**, 34 (1938).
41. Н. А. Богданов, В. Ф. Функе. «Заводск лаборатория», № 2, 181 (1955).
42. G. Seaborg. 155-th ACS National Meeting San Francisco, Calif., April 1-5, 1968 (abstracts of papers).
43. O. Hahn. J. Chem. Soc., Suppl. Iss., No. 2, 259 (1949).
44. К. Б. Заборенко, А. М. Бабешкин, В. А. Беевская. «Радиохимия», **1**, 336 (1959); К. Б. Заборенко, А. М. Бабешкин, Л. Л. Мелихов. «Изв. вузов. Химия и хим. технол.», **3**, 288 (1960).
45. М. Е. Левина, Б. С. Шершев, К. Б. Заборенко. «Радиохимия», **7**, 483 (1965).
46. В. И. Гольданский. «Вестн. АН СССР», № 4, 44 (1966).
47. В. И. Гольданский. Физическая химия позитрона и позитрония. М., «Наука», 1968; Atomic Energy Review, **6**, 3 (1968).
48. А. П. Виноградов, Р. В. Тейс. «Докл. АН СССР», **33**, 497 (1944); А. П. Виноградов. «Изв. АН СССР. Сер. биол.», № 3 409 (1947).
49. Isotopes in Plant Nutrition and Physiology. Vienna, IAEA, 1967.
50. Isotopes and Radiation in Entomology. Vienna, IAEA, 1968.
51. Isotope and Radiation Techniques in Soil Physics and Irrigation Studies. Vienna, IAEA, 1967.
52. Isotopes in Hydrology. Vienna, IAEA, 1967.

Изотопы в промышленности

Е. Е. КУЛИШ, А. С. ШТАНЬ

Два десятилетия назад о существовании радиоактивных изотопов знали только ученые-специалисты, в основном физики и химики, а сегодня трудно найти отрасль науки, промышленности, сельского хозяйства и медицины, в которых бы они не применялись.

Получение радиоактивных изотопов не только значительно расширило возможности научных экспериментов во многих областях знаний, вооружив ученых новыми способами активного воздействия на природу, но и создало условия для разработки методов их использования в различных отраслях промышленности.

Методы и аппаратура, основанные на применении радиоактивных изотопов и ядерных излучений, в настоящее время становятся мощным средством технического прогресса.

Применение радиоактивных изотопов в различных отраслях народного хозяйства осуществляется по двум основным методологически отличающимся направлениям: 1) использование радиоактивных изотопов для обнаружения в смеси веществ весьма небольшого количества меченого излучением элемента — метод меченых атомов, или метод радиоактивных индикаторов; 2) использование свойств ядерных излу-

чений и их взаимодействия с веществом.

Радиоактивные индикаторы широко используются при определении термодинамических функций металлургических реакций, изучении кинетики этих реакций и процессов производства стали, установлении механизма выделения примесей при затвердевании стали и сплавов. Выявлено влияние различных факторов на процессы сталеварения в промышленных печах (доменных, мартеновских, электрических), изучено движение шихтовых материалов и газов в доменных печах, проведены наблюдения за расплавлением введенных в жидкий металл ферросплавов и за распределением легирующих элементов в ванне сталеплавильных печей. Важные для теории и практики производства стали результаты получены при исследовании процесса кристаллизации, при выявлении причин брака и снижения качества металла. Радиоактивные индикаторы используются для контроля износа футеровки доменных печей, быстрого определения содержания фосфора в шлаках мартеновских печей и в других случаях.