Химия естественных радиоактивных элементов

Лекция-3

Химия естественных радиоактивных элементов

Лекция-3

Дмитрий Иванович Мычко

доцент кафедры неорганической химии

Белорусского государственного университета,

кандидат химических наук, доцент
М.т.8-029-1147577; e-mail: dimbsu@gmail.com

Задание 3

- Подготовиться к КР «Свойства полония и астата»
- Радиометрический и авторадиографический методы определения изотопов.

Химия астата

История открытия

- Астат под названием **«экаиод»** предсказан Д. И. Менделеевым.
- Впервые искусственно получен Д.Корсоном, К. Мак-Кензи и Э. Сегре в 1940:

$$^{209}Bi(\alpha, 2n)^{211}At).$$

- В природе астат впервые был обнаружен в 1943 австрийскими учеными Карликом и Бернертом.
- Он входит в составе природных радиоактивных рядов. Самый устойчивый - 219At, выделен химически (тип 4n+3, T=0,9 мин)
- Астат (Astatium), At , от греч. Αστατος – **неустойчивый, шаткий**

Нахождение астата в природе

- 115At, 216At, 218At и 219At образуются в крайне незначительных количествах при радиоактивном распаде урана и тория в природных условиях (0,02 %).
- Общее содержание астата в слое земной коры толщиной 1,6 км оценивается в 69 мг.
- Скорость образования At постоянна и равна скорости радиоактивного распада, поэтому в земной коре содержатся неизменные количества этих атомов.

Изотопы

- Астат образуется во всех трех природных рядах распада
- Известно 24 изотопа астата с массовыми числами от 196 до 219.
- Наиболее важными из них являются: 209At (T = 5,5 ч), 210At (T = 8,1 ч) и 211At (T = 7,2 ч).
- Все эти изотопы распадаются путем электронного захвата и альфа-распада и являются самыми долгоживущими изотопами этого элемента.

- Наиболее долгоживущие изотопы 210At (T=8,1 ч, распадается К-захватом (99%) и испускает α-частицы) и 211At (T=7,21 ч, распадается К-захватом (59,1%) и испускает α-частицы).
- Массовая активность 211At составляет 7,4·1013 Бк/мг
- Самый короткоживущий изотоп астата - 214At ($2*10^{-6}$ с).

- 211At обладает способностью, известной в радиохимии под названием **«разветвленного распада»:**
- некоторые из атомов этого изотопа подвергаются одному типу распада, а другие - другому, причем в конечном результате этих распадов выделяются альфа-частицы.

Искусственное получение астата

- При облучении висмута альфа-частицами:

  $^{209}Bi(\alpha, xn)^{At}$, ($^{211}At$, ^{210}At)

- При облучении тория и урана протонами высоких энергий.
- В качестве материала мишени используются металлы или оксиды этих элементов, впрессованные в медные подложки.

Определение астата

- Единственным методом определения астата является радиометрический.
- Изотопы 209, 210, 211At могут быть определены как по α-активности, так и по γ- или рентгеновскому *K*, *L*-излучению.
- В биологических исследованиях используется также авторадиографический метод определения астата по α-излучению 211At.

Выделение астата

- соосаждением,
- экстракцией,
- газотермохроматографией,
- дистилляцией.

Выделение астата (отделение от вещества мишени)

1. Растворение мишени в $HClO_4$, осаждение висмута, прегонка астата из раствора
2. Экстракция диизопропиловым эфиром из концентрированных растворов HCl в присуствии $FeCl_2$. Следы Po, Bi, Pb удаляют добавлением трибутилфосфата и промывкой смесью 2н HNO_3 и 4н HCl
3. Испарение в вакууме или в токе гелия с конденсацией на платине, охлажденной N_2(жидк), в виде невидимой пленки

- Основным методом выделения астата из облученных урана и тория является газотермохроматография.
- В этом случае астат испаряется из мишени во время сгорания металлов в кислороде и адсорбируется из газового потока на серебре, золоте или платине.
- Преимущество метода - его экспрессность (время выделения составляет всего 10 мин). При 310^{o}C на серебре концентрируется более 85% астата.

- Другим методом выделения астата из ториевых и урановых мишеней - сорбция его на металлическом теллуре из солянокислых растворов в присутствии восстановителей с последующей десорбцией слабощелочным раствором.

Физические свойства астата

- Серый с металлическим блеском, летучий.
- Температура плавления астата 300 °C,
- Температура плавления астата (расчётная) 244 °C,
- Температура кипения астата (расчётная) 309 °C,
- температура кипения 334 °C.
- Молекулы диамагнитны (нет неспаренных электронов)

Химические свойства

- Нейтральный атом астата в основном состоянии имеет электронную конфигурацию [Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$.
- Электронная конфигурация внешних оболочек $5d^{10}6s^2p^5$.
- Первая и вторая энергия ионизации равны соответственно 9,2 эВ и 18,2 эВ.
- Радиус атома 0,144 нм,
- ионные радиусы (нм) ионов астата: At-1=0,227, At5+ =0,057, At7+ = 0,063.
- Электроотрицательность 1,96.
- Потенциалы ионизации (эВ): 9,2; 20,1.
- Сродство к электрону ~2,8 эВ.

- Является наиболее тяжёлым, наиболее «металлическим» элементом группы галогенов.
- Связь между атомами ковалентная неполярная.

- В весовых количествах астат не выделен.
- Химические свойства изучались с использованием субмикроколичеств соединений или в крайне разбавленных растворах (10^{-11} – 10^{-12} моль/л)
- Опыты с микроколличествами этого элемента показали, что астат проявляет с одной стороны, свойства неметалла и сходен с иодом, с другой – свойства металла и сходен с полонием и висмутом (скорее всего астат – всё же металл).

Формы нахождения астата

- Положение осложняется тем, что химия следовых количеств сильно отличается от химии его макроколичеств.
- Идентифицированы 4 состояния астат в водных растворах – At(-1), At(0), At(x), AtO_3^-

- Подобно галогенам астат даёт нерастворимую соль AgAt;
- подобно иоду окисляется до 5-валентного состояния (соль $AgAtO_3$ аналогична $AgIO_3$).
- как и типичные металлы осаждается сероводородом даже из сильно кислых растворов,
- вытесняется цинком из сернокислых растворов,
- при электролизе осаждается на катоде.
- в водном растворе восстанавливается SO_2 и окисляется Br_2.
- Соединения астата со степенью окисления −1 являются сильными восстановителями,
- со степенью окисления +5 — сильными окислителями.
- Все соединения астата обладают амфотерными свойствами.

At(-1)

- Наиболее изученной степенью окисления
- Образуется восстановлением из высших степеней окисления в кислых и щелочных растворах At (0) в присутствии сильных восстановителей (SO_2, H_3AsO_3, Na_2SO_3 в щелочном растворе и др.).
- Восстановители: SO_2, Zn, As(III) при pH>5

  $[Fe(CN)_6]$ при pH>3
- количественно сорбируется из кислых растворов на поверхности серебра и таллия.
- Полно изоморфно соосаждается с с AgI, TlI, PbI_2
- не экстрагируется органическими растворителями
- Астатид-ион проявляет наибольшее сходство со свойствами иодид-иона.

At(0)

- Находится в виде At_2
- Существует при отсутствии окислителей и восстановителей в кислых растворах
- Отличается высокой летучестью
- Экстрагируется органическими растворителями

Свойства астата как простого вещества

- Не растворяется в воде и не реагирует с ней.
- Растворяется в CCl_4. в органических растворителях и легко ими экстрагируется.
- Электроположительные свойства астата проявляются более резко, чем у иода.
- Реагирует с кислотами-окислителями, типичными восстановителями и окислителями
- При действии на водный раствор астата водородом в момент реакции образуется газообразный астатоводород HAt.

Окислительные свойства астата

- $At + H^0 = HAt$
- $At + 2H_2O + SO_2 = 2HAt + H_2SO_4$
- $2At + 3NaOH + Na[Sn(OH)_3] = 2NaAt + Na_2[Sn(OH)_6]$
- $NaAt + 2AgNO_3 + NaI = \{AgI+AgAt\}+2NaNO_3$

Взаимодействие с окислителями

- $2At + Br_{2(ж)} = 2AtBr_{(тв)}$
- $2At + I_2 = AtI$ (200 °C)
- $2At + 2CsI + I_2 = 2Cs[AtI_2]$
- $2At+Cl_{2(р-р)} +2H_2O=2HAtO + 2HCl$
- $2At + 8H_2O + 7XeF_2 = 2HAtO_4 + 7Xe + 14HF$

  $HAtO_4 + NaIO_4 +2KOH = \{KIO_4+KAtO_4\}\downarrow + NaOH + H_2O$
- $2At + 5NaClO + H_2O = 2HAtO_3 + 5NaCl$
- $2At + 5K_2S_2O_6(O_2) + 6H_2O = 2HAtO_3+5K_2SO_4+5H_2SO_4$

  $HAtO_3 +AgNO_3 + KIO_3 = \{AgIO_3+AgAtO_3\}\downarrow+KNO_3+HNO_3$
- $6At+K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4 = 6HAtO+Cr_2(SO_4)_3+H_2O+K_2SO_4$

- В органической фазе инертен по отношению к окислителям и восстановителям

Межгалогенные соединения

- $AtI + I^- = [AtI_2]^-$
- В 3 н растворе HCl весь At связан в комплекс $[AtCl_4]^-$.

Взаимодействие с кислотами-окислителями

- $3At + HNO_{3(разб)} + H_2O = 3HAtO + NO$
- $HAtO + NaOH = NaAtO + H_2O$
- Устойчивость высших валентных состояний уменьшается от I к At

Соосаждение из растворов

- $NaAt + 2AgNO_3 + NaI = \{AgI+AgAt\}+2NaNO_3$
- $2AtOH+2TlOH+2H_2S_{(насыщ)}=\{Tl_2S+At_2S]\downarrow+4H_2O$
- $2AtCl_3+2BiCl_3+6H_2S_{(насыщ)}=\{Bi_2S_3 + At_2S_3]\downarrow+12HCl$
- $HAtO_3 +AgNO_3 + KIO_3 = \{AgIO_3+AgAtO_3\}\downarrow+KNO_3+HNO_3$
- $HAtO_4 + NaIO_4 +2KOH = \{KIO_4+KAtO_4\}\downarrow+ NaOH + H_2O$

WebElements

Standard reduction potentials ($E^{\ominus}$/V)

	+5		+1		0		-1
acidic solution	$HAtO_3$	1.4	HAtO	0.7	At	0.2	At^-
basic solution	AtO_3^-	0.5	AtO^-	0.0	At_2	0.2	At^-

©Mark Winter 1999 [web9lements@sheffield.ac.uk]

Астат (+1)

- Существование положительного иона астата доказано результатами экспериментов по электромиграции.
- Величина заряда определена методом ионного обмена.
- Однако химическая форма этого иона окончательно не установлена.
- Наиболее вероятно, что однозарядный ион астата представляет собой устойчивый аквакомплекс состава $[At(H_2O)]^+$, аналогичный по строению катиону $[I(H_2O)]^+$.
- Образование этого комплекса возможно при реакции гидролитического диспропорционирования элементарного астата (иода) по схеме:

$$X_2 + H_2O = [X(H_2O)]^+ + X^-$$

- не исключает возможности существования его и в форме AtO+, в которой астат находится в степени окисления +3

- At+ является астатирующим агентом при электрофильном замещении водорода и галогенов в бензоле и его производных.
- Этим методом были получены *o*-, *m*- и *n*-астатпроизводные бензола, а также ряд фармацевтических препаратов, меченных астатом (гамма-глобулин, тирозин и др.).
- Большой вклад в химию астаторганических соединений внес метод, основанный на способности «горячих» атомов астата, образующихся при распаде 211Rn, вступать в реакции с различными органическими соединениями, в среде которых возникают такие атомы астата.

- Ион AtO^- получается при окислении бромом или бихромат-ионом и менее эффективно – азотной кислотой и железом (III).
- Астат в степени окисления +1 соосаждается с труднорастворимыми солями цезия (I), таллия (I) и серебра (I), сорбируется сульфокатионитами.
- проявляет четкую тенденцию к комплексообразованию с бихромат-, хлорид-, нитрат- и сульфат-ионами.
- в растворах галогеноводородных кислот проявляется способность образовывать хорошо экстрагируемые органическими растворителями анионные комплексы состава $[AtX_2]^-$ и $[AtOX_2]^-$.

Астат в высших степенях окисления

- Астат в степени окисления +5 и +7 находится в форме астат-ионов AtO_3^- и перастатат-ионов AtO_4^-.
- Астат в этой форме образуется:
- в растворах сильных кислот в присутствии таких окислителей, как $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_8$, XeF_4.
- в горячих щелочных растворах при действии XeF_2 на At (–1) и At(0) соответственно.
- Кроме того, AtO_3– может быть получен при окислении At(0) в горячих щелочных растворах KClO, а также хлорамином B и периодатом.

- В кислых растворах (pH < 1) AtO_4^- неустойчив и переходит в AtO_3^-.
- Астат в степенях окисления +1, +3 и +5 способен образовывать многочисленные элементорганические соединения.
- Элементорганические производные At (III) и (V) состава $RAtCl_2$, R_2AtCl, $RAtO_2$ (где R – фенильный или *n*-толильный радикалы)

Биологическая активность астата

- Астат — летучее вещество, имеет резкий запах, вдыхание его даже в небольших количествах вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек.
- Более значительное количество астата может вызвать сильное отравление.
- У морских свинок астат подобно йоду накапливался в щитовидной железе. Через сутки в щитовидной железе содержится 10% введенного количества 211At.
- При одновременном введении животным 211At и 131I накопление радионуклидов в железе составляет 1:4.
- В железе астат связан с белками. У крыс 211At и 131I примерно в одинаковых количествах секретируется с молоком.

- У человека резорбцию 211At принимают равной 100 %.
- Из этого количества в щитовидной железе депонируется 4 % активности.
- $T_б$ из всего организма равен 10 сут.
- Гигиенические нормативы относят 211At к группе А радиационной опасности, МЗА = 3,7.103 Бк.
- В организме заражение 211At диагностируется по α-излучению от биосубстратов (моча, кал, слюна, мокроты, рвотные массы, промывные воды) и γ-излучения от щитовидной железы.

Техника работы с астатом

- При работе с радиоактивными изотопами астата необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ.
- При поступлении внутрь – рвотные средства (апоморфин 1 % — 0,5 мл подкожно) или промывание желудка.
- Внутрь иодид натрия 0,2 г, сайодин 0,5 г, тиреостатические препараты (6-метилтиоурацил 0,25, мерказолил 0,01 г, перхлорат калия 0,25 г).
- Обильное питье. Очистительные клизмы.

Применение астата

- В промышленных масштабах не выпускается.
- 211At применяют в физиологических исследованиях и в качестве радиофармацевтического средства.
- астат, подобно иоду, концентрируется в щитовидной железе.
- Преимуществом его перед иодом является малый период полураспада и локальное воздействие α-частиц и Оже-электронов.
- Радиобиологическое действие α-частиц астата на щитовидную железу в 2,8 раза сильнее β-частиц иода.
- с помощью роданид-иона можно надежно вывести астат из организма.

Радон

Радон

- Радон (Radon), Rn – радиоактивный химический элемент VIII группы периодической системы элементов,
- атомный номер 86,
- атомная масса 222,

1950's clock, the glass casing has accumulated 10^{-16} gram)of radon. Image adapted with permission from Prof James Marshall's (U. North Texas, USA)

История открытия

- В 1899 М. Кюри обнаружила, что воздух, в контакте с которым находятся соединения радия, становится радиоактивным.
- Впервые изотоп эманации – торон, т.е. 220Rn (Tn) – открыли Э.Резерфорд и Р.Б.Оуэнс в 1899 г.
- В 1900 Ф.Дорн (и независимо почти одновременно А.Дебьерн) открыл основной изотоп радона 222Rn (Rn), т.е. радон.
- В 1903 А.Дебьерн открыл 219Rn (An), т.е. актинон.
- В 1908 Р.У.Рамзай, Ф.Содди и Грей выделили радон в чистом виде.
- В 1923 эманация была названа радоном.
- Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов (барн/атом): 222Rn - 0,72, 220Rn - 0,2.

Нахождение в природе

- Ядра радона постоянно возникают в природе при радиоактивном распаде материнских ядер.
- Он в ничтожных количествах постоянно присутствуют в земной коре.
- Содержание его в земной коре глубиной до 1,6 *км* около 115 *т.*
- В 1 $м^3$ воздуха при нормальных условиях содержит $7*10^{-6}$ г радона.
- Средняя концентрация радона в атмосфере $6*10^{-17}$ мас%,
- равновесное содержание в земной коре $7 \cdot 10^{-16}$% по массе,
- в морской воде - до 0,001 *пкюри/л*.

- Радон встречается во многих материалах, откуда он может частично диффундировать в окружающую среду.
- Ввиду химической инертности радон относительно легко покидает кристаллическую решётку «родительского» минерала и попадает в подземные воды, природные газы и воздух.

Концентрация радона в воздухе зависит

- от геологической обстановки (так, граниты, в которых много урана, являются активными источниками радона, в то же время над поверхностью морей радона мало),
- от погоды (во время дождя микротрещины, по которым радон поступает из почвы, заполняются водой; снежный покров также препятствует доступу радона в воздух).

Концентрация радона на высотах

- с 0,1 км над уровнем моря и до высот в 2-3 км - колеблется от 3,7 до $37 \cdot 10^{-4}$ Бк/л,
- на больших высотах не превышает $3,7 \cdot 10^{-4}$ Бк/л.
- на уровне земной поверхности в воздухе континентальных областей равна примерно $37 \cdot 10^{-4}$ Бк/л,
- в прибрежных районах и на островах- $3,7 \cdot 10^{-4}$ Бк/л,
- над океаном и в арктических областях- $0,37 \cdot 10^{-4}$ Бк/л.
- Среднее объемное содержание Rn в атмосфере $6 \cdot 10^{-18}$ %.

- Перед землетрясениями наблюдалось повышение концентрации радона в воздухе, вероятно, благодаря более активному обмену воздуха в грунте ввиду роста микросейсмической активности.
- Радон вносит основной вклад в естественную радиоактивность атмосферного воздуха и уровни облучения окружающей среды и человека за счет естественных источников радиации.

Содержание Rn в приземном слое атмосферы.

- Наибольшее содержание 222Rn и 220Tn наблюдается в приземном слое атмосферы.
- Концентрация радона в почвенном воздухе колеблется от 2,6 до 44,4 Бк/л.
- В нижних слоях почвы содержание элемента заметно возрастает.
- В окрестностях Петербурга темп поступления радона в атмосферу равен $15,9*10^{-10}$ Бк/ч с 1 $м^2$ почвы.
- Средняя концентрация радона с продуктами его распада в воздухе составляет $(3,7\text{-}11,1)*10^{-3}$ Бк/л.
- Выделение радона из почвы уменьшается при наличии снежного покрова, повышении атмосферного давления и во время ливневых дождей.
- В суточных изменениях скорости эманирования, отличающейся по величине в два раза, максимум приходится на ночное время, минимум – на полуденное.

- Растворимость радона в воде представляет обратную функцию температуры. Чем выше температура окружающей среды, тем меньше радона в воде и наоборот.
- Содержание радона в природных водах колеблется в широких пределах.
- В обычных питьевых и речных водах содержится около 3,7 Бк/л, в морской воде – 1,11 Бк/л.
- Концентрация 0,37 Бк/л характерна для озер и рек,концентрация 3,7–370 Бк/л – для грунтовых вод.
- Более высокие концентрации радона наблюдаются в водах некоторых минеральных курортов.
- Концентрацию порядка 37 Бк/л часто определяют в водопроводной воде из артезианских скважин.
- Если считать, что человек потребляет в день 0,3 л воды, содержащей 37 Бк/л 222Rn, то расчетная поглощенная доза для желудка равна примерно 0,02 мГр/год, а доза для облучения всего тела в 100 раз меньше.

Антропогенными источниками поступления 222Rn в атмосферный воздух являются

- растения и грунтовые воды (менее 10 ЭБк/год),
- природный газ (около 100 ТБк/год),
- сжигаемый каменный уголь (около 10 ТБк/год),
- образование этого радионуклида в домах (примерно 10 ПБк/год).

Локальные источники поступления 222Rn в атмосферу

- геотермальные энергетические станции,
- добыча фосфатов,
- вулканическая активность.

- Концентрация радона в помещениях в 4–6 раз выше, чем в атмосферном воздухе.
- Основная часть радона в помещениях накапливается из строительных материалов.
- Радиоактивность подвального воздуха в 8–25 раз выше радиоактивности атмосферного воздуха.
- объемная активность радона в воздухе жилых помещений может изменяться от нескольких Бк/м3 до 100000 Бк/м.
- Средняя концентрация радона для всех изолированных помещений составляет 0,16 Бк/л, в США по нормативу– 0,15 Бк/л.

- Некоторые страны при нормировании дочерних продуктов радона используют единицы РУ и РУМ.
- РУ (рабочий уровень) является единицей концентрации в 1 л воздуха любого сочетания короткоживущих дочерних продуктов 222Rn, при котором суммарная энергия α-излучения полного распада до 210Pb (скрытая энергия) равна $1,3*10^5$ МэВ. Это значение соответствует «скрытой энергии» короткоживущих дочерних продуктов радона, равновесных с 3,7 Бк 222Rn.
- РУМ (рабочий уровень – месяц) представляет собой единицу облучения, являющуюся результатом экспозиции при 1 РУ в течение 1 мес. (имеется в виду рабочий месяц, равный 170 ч).

- Радон тяжелее воздуха и поэтому скапливается в подвальных помещениях, на нижних этажах зданий, в шахтах и т. п.
- Присутствует в воздухе зданий, выполненных из любых строительных материалов (в деревянных — в меньшей, в кирпичных и особенно бетонных – в большей степени).

Экологический мониторинг концентрации радона в домах

- в районах геологических разломов его концентрация иногда превышает допустимые нормы.
- ПДК радона в воздухе помещений 100 Бк/м^3.
- Предельно допустимое поступление радона через органы дыхания равно 146 МБк/год.

Изотопы

- В настоящее время известно 34 изотопа радона с массовыми числами от 195 до 228 и периодами полураспада от 10^{-6} с до 3,8 сут.
- Изотопы радона: 222Rn – радон, T=3,824 сут, образующийся при альфа-распаде 226Rn, ряд 238U;
- 220Rn – торон, T=55,6 с, ряд 232Th; и 219Rn-актинон, T=40 с, ряд 235U.

- В одну из побочных ветвей (коэффициент ветвления 2×10^{-7}) семейства урана-радия входит также очень короткоживущий ($T_{1/2}$=35 мс) 218Rn.
- Все они — члены естественных радиоактивных рядов, дочерние продукты распада изотопов радия.
- Распадаются с испусканием α-частиц, образуют изотопы полония.

Искусственные изотопы радона

- Лёгкие изотопы радона (208Rn-212Rn) образуются в реакциях глубокого расщепления при бомбардировке ториевой мишени частицами (в основном – протонами) высокой энергии или по реакциям типа

  197Au(14N,xn)208Rn-212Rn,

  где x – число нейтронов (обычно больше трёх).

  Из них наиболее устойчив 211Rn (электронный захват, β+ и α-распад, T=14,6 ч).

- Преобладающие моды распада у лёгких изотопов Rn – альфа-распад, позитронный распад и электронный захват.
- Начиная с массового числа *A*=212 альфа-распад становится доминирующим.
- Тяжёлые изотопы радона (начиная с *A*=223) распадаются преимущественно посредством бета-минус-распада.

Определение радона

1. Радиометрический метод по радиоактивности продуктов распада радона и сравнению ее с активностью эталона (исторически первый и наиболее распространенный)

- Определение изотопов радона производится с большой чувствительностью по α-излучению, испускаемому ими самими и их короткоживущими продуктами радиоактивного распада.
- Приборы для измерения изотопов радона называются эманометрами.
- Применение специальных камер для определения ионизации, вызываемой измеряемым радиоактивным газом, даёт возможность наиболее полно использовать его α-излучение.

2. α-сцинтилляционный метод (наиболее перспективным методом измерения малых количеств радона).

- Эманационный сцинтилляционный счётчик представляет собой фотоэлектронный умножитель, к которому с помощью оптического ввода присоединена специальная камера для измерения эманации.

3. Экстракция радона толуолом с последующим измерением активности толуольного раствора с помощью жидкостного сцинтилляционного счетчика (методом определения радона в воде).

- При концентрациях радона в воздухе значительно ниже предельно допустимых определение его целесообразно проводить после предварительного концентрирования путем химического связывания подходящими окислителями, например BrF_2SbF_6, O_2SbF_6 и др.

4. Измерение концентрации радона в рудниках обычно проводят отбором проб в подземных выработках с последующим измерением их на поверхности.

- Пробы отбирают в сцинтилляционные баллоны или откаченные металлические контейнеры.
- В качестве коллектора используют также активированный древесный уголь.

5. Для непрерывного определения концентрации радона в руднике применяют стационарную и переносную аппаратуру. Воздух непрерывно прокачивается в прибор через соответствующий фильтр (обычно в ионизационную камеру) и в каждый момент ионизация регистрируется либо на стрелочном приборе, либо компьютером.

Выделение радона

- Радон получают обычно из солей радия.
- В равновесии с 1 г радия-226 при 0^{o} и 760 мм рт. ст. находится 0,66 $мм^3$ радона-222.
- Образующаяся при этом газовая смесь (в которой радон составляет 1:500000) содержит также гелий, гремучую смесь (продукт действия радиоактивного препарата на воду), пары воды, CO_2 и углеводороды (продукты разложения вакуумной смазки).

- Попытки выделения радона из неорганических солей радия показали, что даже при температуре, близкой к температуре плавления, радон из них полностью не извлекается.

- Высокой эманирующей способностью обладают соли органических кислот (пальмитиновой, стеариновой, капроновой), а также гидроксиды тяжелых металлов.
- Для приготовления высокоэманирующего источника соединение радия, как правило, соосаждается с бариевыми солями указанных органических кислот или гидроксидами железа и тория.

- Эффективным является также выделение радона из водных растворов солей радия.
- Обычно растворы радия оставляют на некоторое время в ампуле для накопления радона; через определенные промежутки времени радон откачивают.
- Выделение радона после очистки, как правило, осуществляется физическими методами, например, адсорбцией активированным углем с последующей десорбцией при 350°С.
- Техника получения и дальнейшей очистки радона должна включать строгие меры предосторожности, исключающие утечку газа: несмотря на свою химическую инертность, радон является одним из наиболее токсичных и опасных ядов, что обусловлено его радиоактивными свойствами.

- Для получения радона через водный раствор любой соли радия продувают воздух, который уносит с собой образующийся при радиоактивном распаде радия радон.
- Далее воздух тщательно фильтруют для отделения микрокапель раствора, содержащего соль радия, которые могут быть захвачены током воздуха.
- Радон извлекают сорбированием на пористых телах или химическими методами.
- Радон получают также кипячением или откачиванием растворов солей радия, в которых элемент накапливается в результате распада радия.

- Методы очистки радона от примесей основаны на его химической инертности.
- Кислород и большая часть водорода удаляются из газовой смеси пропусканием её над медью или оксидом меди при повышенной температуре.
- Пары органических веществ окисляются при прохождении газов над нагретым бихроматом свинца, а пары воды поглощаются фосфорным ангидридом.
- CO_2 и пары кислот удаляются щёлочью, после чего радон замораживается жидким азотом, а гелий и водород откачиваются.

- Удобный метод очистки радона основан на связывании примесей барием.
- Он заключается в следующем: в откачанный колокол вводится газовая смесь, содержащая радон; в колоколе между электродами находится 0,5 г металлического бария.
- После введения радона в колокол барий нагревают до его испарения. При этом вода, CO_2 и некоторые другие примеси связываются барием, а радон вымораживается в ловушке, охлаждаемой жидким азотом.
- Очищенный радон собирается либо в капилляре, либо на охлаждённых металлических поверхностях.

- Помимо физических методов улавливания радона (адсорбционные, криогенные и др.), эффективное выделение радона из газовой смеси может быть достигнуто путем превращения его под действием окислителей в нелетучую химическую форму.
- Так, радон практически количественно может быть поглощен солями состава ClF_2SbF_6, BrF_2SbF_6, O_2SbF_6 и некоторыми жидкими фторогалидами в результате образования нелетучих солей состава RnF^+X^-, где X^- — сложный анион.
- Выделение искусственно получаемых изотопов радона, в основном 211Rn (T = 14 ч), связано с отделением его от материала мишени – тория и сложной смеси продуктов реакций глубокого отщепления.
- На использовании изоморфизма основан метод количественного выделения радона из смеси с другими благородными газами.

Физические свойства

- При комнатной температуре радон – газ, состоящий из одноатомных молекул.
- Прозрачный бесцветный слегка флюоресцирующий газ
- Плотность (газ, при 0 C) 9,81 мг/см3;(жидк., при -62 C) 4,4 г/см³
- Температура плавления 202 K
- Температура кипения 211,4 K
- Структура решётки - кубическая гранецентрированная

- На холодных поверхностях радон легко конденсируется в бесцветную фосфоресцирующую жидкость.
- Твёрдый радон светится бриллиантово-голубым цветом.

- Радон мало растворим в воде, хотя несколько лучше, чем другие благородные газы.
- Растворимость радона в 100 г воды 51,0 мл (0°С) – в 1 объёме воды растворяется 0,507 объемов радона и 13,0 мл (50°С).
- В жировой ткани человека растворимость радона в десятки раз выше, чем в воде.
- Хорошо растворяется в органических жидкостях.
- Растворимость радона в спиртах и жирных кислотах возрастает с увеличением их молекулярных весов.
- Газ хорошо просачивается сквозь полимерные плёнки.
- Легко адсорбируется активированным углем и силикагелем.

Свойства атома

- Атомная масса (молярная масса) 222,0176 а.е.м. (г/моль)
- Радиус атома 214 пм
- Энергия ионизации(первый электрон) 1036,5(10,74) кДж/моль (эВ)
- Ковалентный радиус 140—150 пм
- Электронная конфигурация

  $[Xe]4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2 6p^6$
- Степени окисления +2, +4, +6, +8

Химические свойства

- Исследования химии радона возможны лишь с субмикроколичествами этого элемента при использовании в качестве специфических носителей соединений ксенона.
- Радон проявляет большую металличность по сравнению с ксеноном (между ксеноном и радоном находится 32 элемента (наряду с *5d*-, *6s*- и *6p*-происходит заполнение *4f*-орбит))

- Плохо растворяется в воде, хорошо в органических растворителях
- Реакционная способность выше, чем у Xe
- Химические свойства изучены мало из-за высокой радиоактивности
- Вызывает разогрев реакционной смеси и разложение продуктов реакции
- Окисляется при действии сильных окислителей

Реагирует со фтором

$$Rn + F_2 = RnF_n$$

- продукт твердая смесь фторидов RnF_n, $n \geq 2$
- должны быть устойчивыми некоторые галогениды: RnF_2, RnF_4, RnF_6 и $RnCl_4$.

Дифторид радона

- при непосредственном взаимодействии газообразных радона и фтора при 400°С

$$Rn + F_2 = RnF_2$$

- при окислении его дифторидом криптона, ди- и тетрафторидами ксенона

$$Rn + XeF_2 = RnF_2 + Xe$$

- под действием фторирующих агентов (например, фторидов галогенов)

$$Rn + BrF_3(\text{жидк}) = RnF_2 \text{ (предполагается)}$$

- Идентификация дифторида радона осуществлена путем изучения его сокристаллизации с фторидами и другими производными ксенона.

- Дифторид радона устойчив до 200°С и восстанавливается до элементарного радона водородом при 500°С и давлении H_2, равном 20 МПа.

- При гидролизе тетрафторида RnF_4 и гексафторида RnF_6 образуется оксид радона RnO_3.
- Получены также соединения с катионом RnF^-.
- Подтверждением образования соединений радона в высших валентных состояниях является эффективная сокристаллизация ксенатов и радонатов бария.

Молекулярные соединения радона

- Радон даёт молекулярные соединения определённого состава: $Rn \cdot 2C_6H_5OH$, $Rn \cdot 2CH_3C_6H_5$, $Rn \cdot 6H_2O$.
- первые два изоморфны аналогичным соединениям сероводорода.
- Последнее – гексагидрат радона изоморфно $SO_2 \cdot 6H_2O$.
- В настоящее время эти вещества относят к группе клатратных соединений или соединений включения.
- в образовании этих соединений значительную роль играют силы Ван-дер-Ваальса.

Клатраты радона

- гидраты ксенона, криптона и аргона получаются сжатием соответствующего газа над водой до давления, превышающего упругость диссоциации гидрата при данной температуре
- Для получения аналогичных клатратов радона и обнаружения его по изменению упругости пара потребовалось бы практически недоступное количество этого элемента.

Клатраты радона

- Новый метод получения клатратных соединений благородных газов был предложен Б.А.Никитиным и состоял в изоморфном соосаждении молекулярного соединения радона с кристаллами специфического носителя.
- Изучая поведение радона при процессах соосаждения его с гидратами сернистого газа и сероводорода, Никитин показал, что существует гидрат радона, который изоморфно соосаждается с $SO_2 \cdot 6H_2O$ и $H_2S \cdot 6H_2O$.
- Масса радона в этих опытах составляла 10^{-11} г.
- Аналогично получены клатратные соединения радона с рядом органических соединений, например с толуолом и фенолом.

Биологическая активность

- Радон сильно токсичен, что связано с его радиоактивными свойствами.
- Среди радиоактивных ядов радон – один из самых опасных. Уже через час после введения в кровь кролику сравнительно небольшой дозы радона, 10 микрокюри, количество лейкоцитов в крови резко сокращается. Затем поражаются лимфатические узлы, селезенка, костный мозг.
- При распаде радона образуются нелетучие радиоактивные продукты (изотопы Po, Bi и Pb), которые с большим трудом выводятся из организма.

- 26-суточное вдыхание радона в концентрации 37 Бк/л вызывает гибель мышей через 22—30 сут. На вскрытии: истощение, атрофия внутренних органов, лимфатических узлов; дегенерация почек и печени.
- Однократная ингаляция радона в концентрации 133 МБк/л в течение 5 мин вызывает 100 % гибель мышей через 40 сут.
- У животных развиваются токсическая пневмония, лейкоцитоз; перед гибелью – лимфопения.
- При 4-часовой ингаляции радона в концентрации 2,96 МБк/л у крыс отмечены отек легких, очаговая эмфизема, поражение бронхов; в отдаленные сроки – развитие новообразований.
- После вдыхания радона из 58 мышей, погибших за 2 года, у 18 обнаружены рак и аденома легких, аденома щитовидной железы, генерализованный лимфаденоз.

Радон при проникновении в организм человека

- способствует процессам, приводящим к раку лёгких
- Распад ядер радона и его дочерних изотопов в легочной ткани вызывает микроожог, поскольку вся энергия альфа-частиц поглощается практически в точке распада.
- особенно опасно (повышает риск заболевания) сочетание воздействия радона и курения.
- Радионуклиды радона обусловливают более половины всей дозы радиации, которую в среднем получает организм человека от природных и техногенных радионуклидов окружающей среды.

Источники эманаций радона и короткоживущих продуктов их распада поступления в организм человека

- Основной источник – воздух (особенно воздух предприятий, где добывают и перерабатывают радиоактивные руды);
- второстепенные источники — питьевая вода;
- распад изотопов радия, инкорпорированного в скелете;
- радоновые процедуры, применяемые в медицинских учреждениях.

Пути проникновения в организм

- органы дыхания,
- ЖКТ
- Кожа (очень редко, при приеме радоновых ванн)
- Суточное поступление с пищей продуктов распада радона колеблется от $(22\text{-}26)\cdot10^{-2}$ Бк для жителей юга России до $(74\text{-}148)\cdot10^{-2}$ Бк для оленеводов Крайнего Севера.

Проникновение через неповрежденную кожу

- При приёме обычной радоновой ванны продолжительностью 20 мин в организм через кожу проникает и накапливается около 0,5% радона содержащегося в ванне;
- на коже в отсутствие активного перемешивания воды относительно тела оседает около 2% содержащихся в ванне продуктов распада.
- свыше 90% накапливается в жировых тканях

Распределение в организме

- Распределение радона существенно отличается от продуктов распада.
- Радон легко растворяется в крови, воде и других жидкостях организма, значительно лучше растворяется в жирах, что обуславливает эффективное поглощение его жировыми тканями при поступлении в организм.

Распределение в организме

- При ингаляции концентрация изотопов радона в крови определяется их содержанием в воздухе и не зависит от времени экспозиции, составляя для 222Rn примерно 30 – 45% концентрации во вдыхаемом воздухе, а для 220Rn это значение равно 4%.
- При ингаляции радон распределяется сравнительно равномерно во всем теле, за исключением жира, надпочечников и костей.
- При питье воды преимущественное накопление радона происходит в ЖКТ, жировой ткани и мозге.

Распределение долгоживущих продуктов распада радона

- 212Pb накапливается в значительных количествах в костях, зубах и ногтях человека;
- 210Bi в основном концентрируется в печени, почках и легких.
- 210Po обнаруживается практически во всех органах и тканях, но значительные его количества определены в печени, мышцах, крови и почках. Выведение его осуществляется преимущественно через ЖКТ и почки, причем 0,9 210Po экскретируется с калом и только 0,1 с мочой; $T_б$ соответственно равны 37 и 35,7 сут.

Выведение из организма

- основная часть быстро выделяется из организма с выдыхаемым воздухом.
- Через 2—3 ч в большинстве органов и тканей остаются лишь следы радона и продуктов его распада.

Выведение радона из организма

независимо от способа введения осуществляется

- главным образом через легкие (90% общего количества при ингаляции, 60% — после купания),
- через кожу (около 40 % после купания),
- отчасти с мочой (0,1 — 0,25%).
- около 90% радона выделяется из организма человека за 1 ч, полностью – за 6—7 ч.
- $T_б$ 220Rn из крови составляет 4,5 мин, поэтому почти весь торон распадается прежде, чем вновь попадает в легкие.

Профессиональные заболевания, связанные с действием радона

- Исторически впервые рак легких был обнаружен в конце XIX века у шахтеров рудников Шнееберга и несколько позднее - Яхимова (Иоахимсталя), находившихся соответственно на территории современных Германии и Чехии.
- Более чем в 50 % случаев (до 60—80%) причиной их смерти был рак легких, преимущественно бронхогенного типа.
- Наблюдавшаяся смертность в 30–50 раз превышала ожидаемую.
- Характерно, что возраст горняков на момент смерти от рака легких в большинстве случаев не превышал 50–55 лет, а заметная доля их умирала даже моложе 40 лет.

Профессиональные заболевания, связанные с действием радона

- Латентный период – время от начала работы в руднике до смерти от рака легких – составлял в Шнееберге 15-18 лет, в Яхимове -13-25 лет.
- Концентрация радона в рудниках колеблется в пределах 10–700 кБк/м^3.
- По данным различных эпидемиологических исследований, относительный риск рака легких у шахтеров колеблется от 4 до 21. Превышение частоты рака легких у шахтеров связано главным образом с кумулятивной дозой.
- Показано усиливающее действие курения в возникновении рака легких.
- Установлено, что латентный период рака легких у курящих шахтеров на 3-12 лет короче, чем у некурящих.

- Экспозиция радона в жилых помещениях ответственна за 1-10 % рака легких в генеральной популяции
- Удвоение частоты раков легких по сравнению с необлученным населением следует ожидать у людей, облучающихся в течение жизни дочерними продуктами радона при их концентрации в воздухе жилых помещений, равной 300—500 Бк/м^3.

Техника работы с радон

- При работе с радоном необходимо использовать герметичные боксы
- соблюдать меры радиационной безопасности.

Средства защиты

- применение фильтрующих респираторов эффективно защищает дыхательные пути от проникновения в организм дочерних продуктов распада радона. Защита в среднем составляет 84%.
- Правильное использование эффективного фильтра (обладающего низким сопротивлением) может обеспечить коэффициент защиты 10—20. В этих условиях облучение дочерними продуктами радона составит 10 % рассчитанного без использования защиты в виде респиратора.
- Определенные типы противогазных коробок, содержащих около 900 $см^3$ сухого активированного угля, удаляют 96—99 % поступающего радона в течение 1 ч.
- Защита от радона, обеспечиваемая активируемым углем, увеличивается с понижением температуры и снижается с возрастанием скорости потока воздуха, влажности и содержания воды в угле.
- Уголь может быть регенерирован пропусканием через него сухого воздуха.

Неотложная помощь

- требует срочно вывести пострадавшего из загрязненной атмосферы.
- Свежий воздух,
- вдыхание карбогена.
- Промывание полости рта и носоглотки 2% раствором $NaHCO_3$
- Карбоген - смесь кислорода (93-95 %) и углекислого газа (5-7 %), применяемая для медицинских целей: лечения отравления угарным газом, глаукомы.

Применение радона

- Радонотерапия
- Радонотерапия - разновидность альфа-терапии – один из видов лучевой терапии с использованием очень малых доз излучения.
- терапевтический эффект которых связан с радиационным воздействием всосавшегося радона и продуктов его распада (α-излучение).

Радонотерапия (в лечебных целях)

При различных, преимущественно хронических, заболеваниях применяют:

- радоновые ванны,
- орошение
- ингаляции
- внутрь – для воздействия на органы пищеварения.
- радоновые грязи

Радоновые ванны

- ванны из воды естественных источников, содержащих радон, или воды, искусственно насыщенной радоном
- издавна занимают заметное место в арсенале курортологии и физиотерапии.
- Растворенный в воде радон оказывает положительное воздействие на центральную нервную систему, на многие функции организма.
- Радоновые ванны используются при лечении ряда заболеваний, связанных с обменом веществ, при заболеваниях суставов и периферической нервной системы, сердечно -сосудистых, кожных, ревматизма, радикулита и т.д.

- При лечении радоновыми ваннами в основном облучается кожа, при питье – органы пищеварения, при ингаляциях – органы дыхания.

В отечественной бальнеотерапии по концентрации радона выделяют следующие разновидности радоновых вод:

- Нижний предел концентрации радона для отнесения вод к радоновым – 185-370 Бк/л.
- очень слаборадоновые (185-740 Бк/л),
- Слаборадоновые (744-1480 Бк/л),
- радоновые средней концентрации (1481-2960 Бк/л),
- высокорадоновые (2961-4440 Бк/л),
- очень высокорадоновые (более 4450 Бк/л).
- При лечении детей содержание радона в воде должно быть не выше 1,5 кБк/л.

Использование радона в промышленности

- В сельском хозяйстве радон используется для активации кормов домашних животных,
- в металлургии в качестве индикатора при определении скорости газовых потоков в доменных печах, газопроводах.
- Хорошие адсорбционные способности радона позволяют использовать его для декорирования неоднородностей поверхности материалов.

В геологии

- измерение содержания радона в воздухе применяется для поиска месторождений урана и тория,
- для измерения плотности и газопроницаемости горных пород.
- Засасывая воздух из буровых скважин с разных горизонтов, по содержанию радона определяют свойства горных пород на больших глубинах.
- По эманационным аномалиям геофизики судят о содержании радиоактивных руд в различных участках земной коры.
- Измерение повышения концентрации радона подземных водах, находящихся близ эпицентра землетрясения, обеспечивает эффективный прогноз землетрясений.

В научных исследованиях и технологическом контроле

- Эманационный метод основан на измерении зависимости скорости выделения радона от физических и химических превращений, происходящих при нагревании твердых веществ, содержащих радий. Эманирование радона твердыми телами, содержащими материнский элемент, зависит от температуры, влажности и структуры тела.
- Эманационный метод исследования твердых веществ и твёрдофазных превращений в промышленности и науке.
- Радон используется как зонд в диффузионно-структурном анализе, используемом для дефектоскопии конструкционных материалов.
- Радоновыми индикаторами испытывают противогазы на герметичность.
- Радон помогает следить за ходом технологических процессов в производстве таких материалов, как сталь и стекло.
- Радон применяется при изучении диффузии и явлений переноса в твердых телах, при исследовании скорости движения и обнаружения утечек газов в трубопроводах.