

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 62, номер 1, 2020

---

---

Соединения ксенона в химии актинидов <i>А. В. Ананьев, В. П. Шилов</i>	3
Катион-катионное взаимодействие в комплексах бензоата и салицилата Np(V) с N-содержащими молекулярными лигандами <i>И. А. Чарушникова, Н. Н. Крот, В. П. Перминов</i>	11
Кинетика реакции Pu(VI) с этилендиаминтетрауксусной кислотой <i>А. М. Федосеев, В. П. Шилов</i>	20
Подходы к математическому моделированию плотности водных азотнокислых растворов на основе представлений о кажущемся мольном объеме применительно к гидрометаллургическим процессам ядерного топливного цикла <i>Е. А. Пузиков, Б. Я. Зильберман, И. В. Блажева, Е. В. Андреева, Н. Д. Голецкий, А. С. Кудинов</i>	24
Исследование возможности экстракционного фракционирования РЗЭ и ТПЭ из слабокислого рафината переработки облученных твэлов смесью ХДК и Д2ЭГФК в полярном растворителе <i>Д. Н. Шишкин, Н. К. Петрова, Н. Д. Голецкий</i>	32
Извлечение U(VI) из водных сред Zn,Al и Mg,Al слоистыми двойными гидроксидами, интеркалированными цитрат-ионами, и их магнитными нанокompозитами <i>Л. Н. Пузырная, Г. Н. Пшинко, Б. П. Яцук, В. Я. Зуб, А. А. Косоруков</i>	38
Установка и методика измерения потока фотонов источников на основе $^{153}\text{Gd}$ <i>Н. Ф. Демченко, А. В. Дудун, М. М. Саликов</i>	51
Взаимодействие микроэлементов при соосаждении с гуминовыми кислотами <i>Е. В. Поляков, И. В. Волков, А. А. Иошин, М. Я. Чеботина, В. П. Гусева</i>	56
Определение массового содержания $^{232}\text{U}$ и $^{236}\text{Pu}$ в образцах облученного ядерного топлива <i>В. Н. Момотов, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, А. Ю. Баранов</i>	66
Изучение реакций фторзамещенных нуклеогенных фенил-катионов с производными бензопиридина <i>Н. Е. Щепина, В. В. Аврорин, Г. А. Бадун, С. Н. Шуров, Р. В. Щепин</i>	73
Радиационная и химическая устойчивость магнийфосфатной матрицы для иммобилизации $^{14}\text{C}$ <i>А. А. Лизин, Д. М. Яндаев, А. Ю. Шадрин, М. Ю. Калёнова, А. В. Дмитриева, С. В. Томилин, И. С. Голубенко, М. И. Хамдеев, В. Н. Момотов, Д. Е. Тихонова, О. С. Дмитриева, А. А. Колобова, С. С. Погляд, М. В. Додонова, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясогедов</i>	79
Содержание долгоживущих радионуклидов углерода-14 и хлора-36 в реакторном графите и в биосфере (есть ли проблема с углеродом-14 и хлором-36, когда мы говорим о переработке реакторного графита?) <i>Б. Ф. Петров, Ю. А. Похитонов</i>	87
Дмитрий Николаевич Суглобов (28.12.1930–26.11.2019)	90

---

---



## СОЕДИНЕНИЯ КСЕНОНА В ХИМИИ АКТИНИДОВ

© 2020 г. А. В. Ананьев<sup>а,\*</sup>, В. П. Шилов<sup>б</sup><sup>а</sup> Высотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов  
им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а<sup>б</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, стр. 4  
\*e-mail: Alexei.ananiev@list.ru

Получена 20.11.2018; после доработки 20.11.2018; принята к публикации 25.12.2019

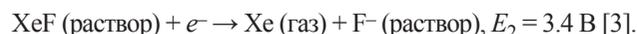
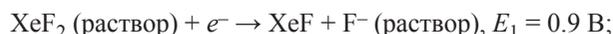
Проведён анализ опубликованных сведений о реакциях  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  и  $\text{XeO}_3$  с ионами урана, нептуния, плутония и америция в водных кислых, карбонатных и щелочных растворах. Рассмотрены и предложены механизмы реакций.

**Ключевые слова:** уран, нептуний, плутоний, америций, дифторид ксенона. перксенат, триоксид ксенона, окислительные реакции, кинетика

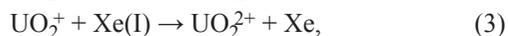
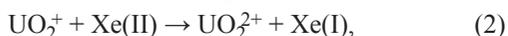
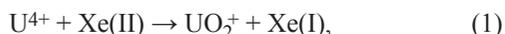
DOI: 10.31857/S0033831120010013

Все соединения ксенона являются сильными окислителями. Некоторые из них были использованы для получения актинидов в высших степенях окисления.

**Дифторид ксенона.** Формальный потенциал пары  $\text{XeF}_2/\text{Xe}$  в кислых растворах составляет 2.2 [1], 2.3 [2] или 2.15 [3].  $\text{XeF}_2$  – двухэлектронный окислитель, причем потенциалы полуреакций имеют значения

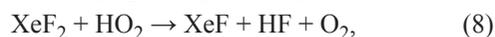
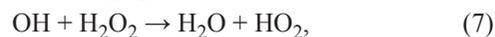
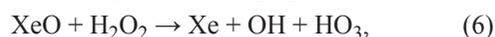
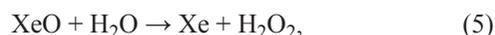
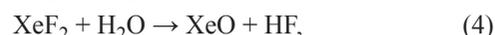


В работе [4] изучено взаимодействие  $\text{XeF}_2$  и U(IV) в замороженном растворе 5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Оно сопровождается хемиллюминесценцией (ХЛ) электронно-возбужденного иона уранила. Растворы реагентов быстро смешивали в сосуде Дьюара и замораживали жидким азотом. После этого записывали интенсивность ХЛ одновременно с подъёмом температуры. Начальные концентрации  $\text{XeF}_2$  и U(IV) составляли 0.5 ммоль/л. Авторы предложили такую схему реакций:

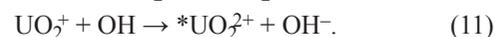


В ряде работ [5–10] было изучено влияние разных факторов на ХЛ замороженных кислых водных растворов  $\text{XeF}_2$  и U(IV). Для объяснения

процесса ХЛ авторы [7] использовали схему гидролитического восстановления  $\text{XeF}_2$ , предложенную в работах [11, 12]:



и ряд реакций между радикалами, а также рассмотрели реакции с участием ионов урана, основные из них – реакции (1)–(3), (10), (11):



Кроме того, имеют место реакции  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^+$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$ . Эмиттером ХЛ является электронно-возбужденный ион уранила – реакция (11). Почему-то реакции (2) и (3) авторы [7] не учитывали. Неясно, насколько правомерно считать, что в твердых растворах протекают реакции (4)–(9), постулированные для жидких растворов. Добавление к раствору Np(IV) в 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  твердого  $\text{XeF}_2$  или его водного раствора при комнатной температуре приводит к образованию Np(V) и Np(VI) [13]. Реакция вначале идет быстро, затем замедляется. На 1 г-экв нептуния расходуется 0.8 моль  $\text{XeF}_2$ . 20–25-кратный избыток  $\text{XeF}_2$  переводит Np(IV)

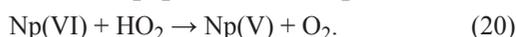
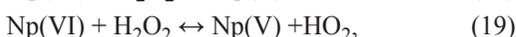
и Np(V) в Np(VI) за 5 мин. Можно полагать, что идут реакции (4)–(9) и



Радикал OH взаимодействует с Np(IV) и Np(V)

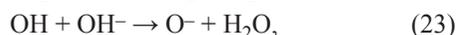
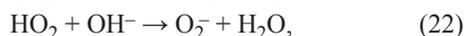
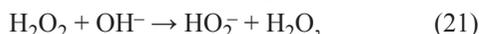


Пероксид водорода участвует в реакциях

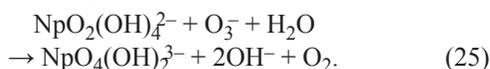


XeF<sub>2</sub> не окисляет Np(VI) до Np(VII) в нейтральной среде, в растворе NaF, боратном буфере (pH 9.18), растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в ацетонитриле [13]. Связано это с высоким окислительным потенциалом пары Np(VII)/(VI), равным 2.2 В при pH 0 [14], и различием в структурах ионов Np(VI) и Np(VII).

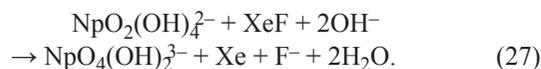
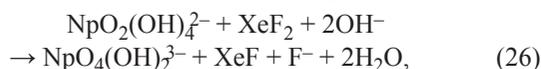
Np(VII) получали действием твердого XeF<sub>2</sub> или его раствора на взвесь гидроксида Np(VI) в растворе KOH (до 3 моль/л) [14] или в растворах 0.01–1.7 моль/л NaOH [13]. Для количественного окисления Np(VI) нужен избыток XeF<sub>2</sub>. В щелочном аэрированном растворе идут реакции (4)–(9) и



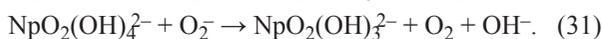
Озонид-ион распадается с образованием O<sub>2</sub><sup>-</sup> и HO<sub>2</sub><sup>-</sup> и окисляет Np(VI)



Дифторид ксенона окисляет Np(VI)



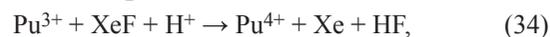
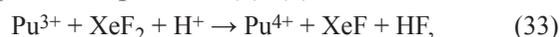
HO<sub>2</sub><sup>-</sup> и O<sub>2</sub><sup>-</sup> восстанавливают Np(VII) и Np(VI)



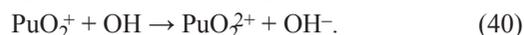
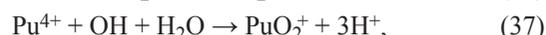
Np(VII) и Np(V) репропорционируют



В работе [13] показано, что Pu(III) в кислом растворе окисляется до Pu(IV) дифторидом ксенона, взятом с 30%-ным избытком по сравнению с эквимольным. Но 15–20 кратный избыток приводит к Pu(VI). Можно считать, что в случае плутония протекают реакции (4)–(9) и



При большом избытке XeF<sub>2</sub> происходит окисление Pu(IV)



Реакция Pu<sup>4+</sup> + XeF<sub>2</sub> маловероятна, так как стандартный потенциал пары PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>/Pu<sup>4+</sup> равен 1.031 В [15].

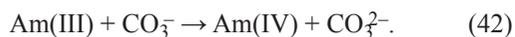
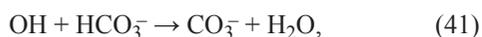
В растворах 0.2–1.2 моль/л NaOH при действии 5–200-кратного избытка XeF<sub>2</sub> на Pu(VI) наблюдалось лишь кратковременное появление Pu(VII). Выход Pu(VII) через 3 мин после внесения XeF<sub>2</sub> составлял 10%. Через 10 мин Pu(VII) исчезал. После добавления XeF<sub>2</sub> к растворам Pu(VII) в 0.5–3 моль/л KOH или NaOH, полученным методом озонирования, наблюдалось быстрое восстановление Pu(VII).

Полное окисление Np(VI) и частичное окисление Pu(VI) вызвано тем, что формальный потенциал пары Np(VII)/(VI) в растворе 1 моль/л NaOH равен 0.58 В, пары Pu(VII)/(VI) в тех же условиях составляет 0.85 В [16] и, весьма вероятно, близок к потенциалу XeF<sub>2</sub>/Xe в щелочной среде.

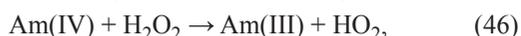
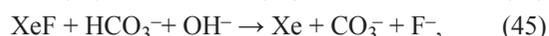
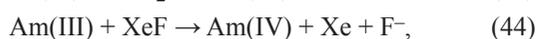
Действие дифторида ксенона на бикарбонатные и карбонатные растворы Am(III) исследовано в работах [17, 18]. При добавлении XeF<sub>2</sub> к раствору Am(III) в 1.5–2.5 моль/л KHCO<sub>3</sub> или 1.5 моль/л KHCO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH < 11) за время перемешивания образуется Am(IV). Стехиометрический коэффициент Δ[Am(IV)]/Δ[XeF<sub>2</sub>] = 0.23. 10-кратный избыток XeF<sub>2</sub> приводит к полному переходу Am(III) в Am(IV). В растворах с pH выше 10.5 появившийся Am(IV) исчезает в реакции диспропорционирования, скорость кото-

рой резко увеличивается с ростом pH [19]. В растворе 1.5 моль/л  $K_2CO_3$  (pH 12.1), содержащем 0.11 ммоль/л Am(III) и 6 ммоль/л  $XeF_2$ , было окислено 5% америция. В растворах 3.4 и 5.9 моль/л  $K_2CO_3$  америций(IV) не образуется из-за разложения  $XeF_2$ , в растворе образуются газовые пузырьки.

В бикарбонатных и карбонатных растворах идут реакции (4)–(9), (22) и



Не исключено, что имеют место реакции



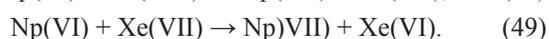
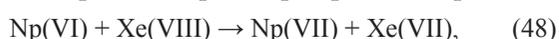
Раствор дифторида ксенона в безводном HF был использован в качестве фторирующего реагента. Взаимодействие его с  $U_3O_8$  привело к получению  $UF_4$  и  $UO_2F_2$  [20].

**Перксенат натрия.** В кислой среде потенциал (стандартный)  $E(H_4XeO_6/XeO_3) = 2.38$  В [21], в щелочном растворе  $E(HXeO_6^{3-}/XeO_3OH^-) = 0.9$  В [22].

Смешивание  $Na_4XeO_6$  и кислых растворов U(IV) вызывает свечение [23], т.е. протекают реакции окисления U(IV) до U(V) и далее до  $UO_2^{2+}$ . Возникающий электронно-возбужденный уранил является источником ХЛ.

Добавление перксената натрия к Np(IV) в насыщенном растворе KF приводит к образованию Np(V) [24].

В щелочных растворах перксенат окисляет Np(VI) до Np(VII). В растворе 1 моль/л KOH, содержащем 0.25 ммоль/л Np(VI) и 1 ммоль/л Xe(VIII), при 70°C время протекания реакции на 50% составило 15 мин. С уменьшением концентрации щелочи скорость окисления Np(VI) увеличилась [25]. Стехиометрия реакции не изучалась. Наиболее вероятно, в растворе протекают реакции

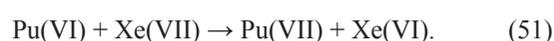
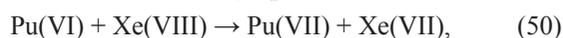


Не исключено, что Xe(VII) окисляет гидроксил-ион. В ходе последующих реакций (23) и (24) возникает озонид-ион, который и окисляет Np(VI)

и распадается с образованием восстановителей –  $HO_2^-$  и  $O_2^-$ .

По-видимому, с уменьшением концентрации щелочи окислительный потенциал перксенат-иона растет быстрее, чем потенциал пары Np(VII)/(VI), что приводит к увеличению разности потенциалов и, как следствие, к ускорению окисления Np(VI).

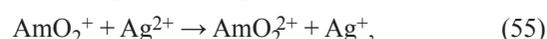
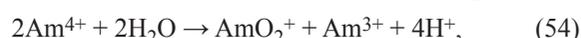
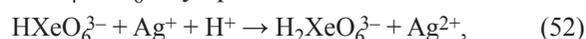
Перксенат не окисляет Pu(VI) в растворе 12 моль/л NaOH, но реагирует с Pu(VI) в растворе 11 моль/л KOH. При содержании перксената 20 ммоль/л и 95°C за 15 мин 25% Pu(VI) перешло в Pu(VII), далее Pu(VII) не накапливался [26]. В случае окисления Pu(VI) идут реакции



По-видимому, примерное равенство потенциалов пар Xe(VIII)/(VII) и Pu(VII)/(VI) не позволяет достичь выхода Pu(VII) близкого к 100%.

В растворе 0.2 моль/л  $HNO_3$  твердый  $Na_4XeO_6$  (10 г/л) в присутствии  $Ag^+$  окисляет Am(III) за 30 с при комнатной температуре до Am(VI) на 99%, но не окисляет кюрий(III) [27].

Перксенат-ион – двухэлектронный окислитель. Потенциал первой полуреакции составляет 2 В, так как перксенат окисляет Ag(I) до Ag(II), а стандартный потенциал пары Ag(II)/(I) равен 1.986 В [21]. Потенциал второй полуреакции близок к 2.7 В. Перксенат не может окислить Am(III) до Am(IV), стандартный потенциал пары  $Am^{4+/3+}$  равен 2.62 В [15]. Поэтому в растворе в присутствии  $Ag^+$  и  $Na_4XeO_6$  идут реакции



Кроме того, перксенат реагирует с водой.

В растворах 12–15 моль/л CsF перксенат окисляет следовые количества Am(III) до Am(V) и Am(VI) на 65%, в том же растворе в присутствии HF окисляет Am(III) на 85 % [28].

В растворе 12 моль/л CsF за счет образования прочных комплексов  $Am^{4+}$  с  $F^-$  и слабых комплек-

сов  $\text{Am}^{3+}$  с  $\text{F}^-$  потенциал пары  $\text{Am(IV)/(III)}$  снижается настолько, что становится возможной реакция



Далее  $\text{Xe(VII)}$  окисляет  $\text{Am(IV)}$  – реакция (59),  $\text{Am(V)}$  участвует в реакциях (56), (57).



Побочные реакции разложения перксената снижают выход  $\text{Am(V)}$  и  $\text{Am(VI)}$ .

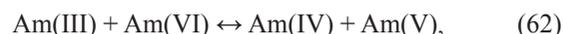
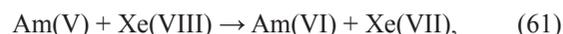
Перксенат окисляет  $\text{Am(III)}$  до  $\text{Am(IV)}$  в подкисленных растворах, содержащих ненасыщенные гетерополисоєдинения (ГПС)  $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$  или  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$  [29]. Изучено окисление  $\text{Am(III)}$  до  $\text{Am(IV)}$  в растворах минеральных кислот в присутствии ряда ненасыщенных ГПС [30]. При концентрации 0.5 ммоль/л  $\text{Am(III)}$ , 10 ммоль/л  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$  и 10 ммоль/л  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  ( $T = 20\text{--}22^\circ\text{C}$ ) выход  $\text{Am(IV)}$  достигает 100 и 90% в растворах 0.05 и 0.25 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и уменьшается по ряду  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  (концентрация 0.1 моль/л). Увеличение концентрации кислот до 0.5 моль/л снижает выход в случае  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  до 76 и 42% соответственно и до 0% в случае  $\text{HCl}$ . Подобные результаты были получены при использовании  $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ ,  $\text{K}_8\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}$  и  $\text{K}_9\text{BW}_{11}\text{O}_{39}$ .

Формальный потенциал пары  $\text{Am(IV)/(III)}$  в растворе  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$  и 1 моль/л  $\text{H}^+$  равен 1.65 В [31]. Поэтому в растворах ГПС идут реакции (58) и (53).

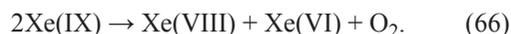
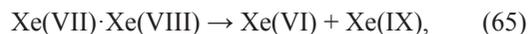
Действие перксената на  $\text{Am(III)}$  в бикарбонатных и карбонатных растворах изучено в работах [17, 32]. В растворе 1.5 моль/л  $\text{KHCO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  (рН 10), содержащих 0.2 ммоль/л  $\text{Am(III)}$ , после добавления перксената до концентрации 0.1 ммоль/л через 1 мин образуется смесь  $\text{Am(IV)}$ ,  $\text{Am(V)}$  и  $\text{Am(VI)}$ . В опытах с различным добавлением перксената отношение  $\Delta[\text{Am(III)}]/\Delta[\text{Xe(VIII)}]$  колебалось от 0.3 до 0.7. 30-кратный избыток перксената переводит весь  $\text{Am(III)}$  в  $\text{Am(VI)}$ . Подобная картина наблюдалась в растворах 1.5 моль/л  $\text{KHCO}_3$  (рН 8.4–8.6) и 1.5 моль/л  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . В растворах 5.9 моль/л  $\text{K}_2\text{CO}_3$  после добавления сухого перксената натрия образуются газовые пузырьки,  $\text{Am(III)}$  не окисляется.

Перксенат-ион неустойчив в карбонатных растворах. В разбавленном растворе скорость разложения перксената невысокая. Низкий стехио-

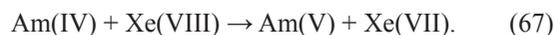
метрический коэффициент свидетельствует об исчезновении перксената в побочных реакциях. О механизме взаимодействия  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  и  $\text{Am(III)}$  авторы работы [32] высказали следующее предположение. Если бы имело место окисление карбонат-иона  $\text{CO}_3^{2-} + \text{Xe(VIII)} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{Xe(VII)}$ , то последующая реакция  $\text{Am(III)} + \text{CO}_3^- \rightarrow \text{Am(IV)} + \text{CO}_3^{2-}$  привела бы только к  $\text{Am(IV)}$ , что наблюдается при фотохимическом окислении  $\text{Am(III)}$  в присутствии  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  (рН 8.5–10.5). Появление  $\text{Am(V)}$  в растворах, где  $\text{Am(IV)}$  диспропорционирует весьма медленно, свидетельствует о том, что окислителем мог быть  $\text{Xe(VIII)}$  или  $\text{Xe(VII)}$ , например, в результате переноса атома кислорода:



Не исключено, что  $\text{Xe(VII)}$  может окислить ионы америция(III–V). Кроме того, он участвует в реакциях [33]



Взаимодействие между ионами америция и перксената может происходить и по одноэлектронному механизму – реакции (58) и (67):

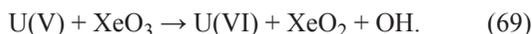
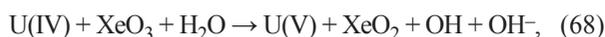


При добавлении  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  к  $\text{Am(IV)}$  в растворе 1.5 моль/л  $\text{KHCO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  появлялся  $\text{Am(V)}$  и  $\text{Am(VI)}$ . Можно сделать вывод, что реакции (63) и (67) происходят, но отдать предпочтение одной из них не представляется возможным.

Перксенат-ион может выступать в качестве комплексообразующего реагента по отношению к ионам актинидов и способен вытеснять карбонат-ионы. Были синтезированы  $\text{Am}_4(\text{XeO}_6)_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$  [34],  $\text{K}_4\text{Th}(\text{XeO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_{10}(\text{UO}_2)_3(\text{XeO}_6)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  или  $3(\text{UO}_2)_2\text{XeO}_6 \cdot 5\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [35], осадок  $\text{Np(VI)}$ , где соотношение  $\text{Np} : \text{Xe} = 1 : 1.25$ , и осадок с отношением  $\text{Np} : \text{Xe} = 1 : 1.03$ , а также осадок  $\text{Pu(VI)}$ , имеющий соотношение  $\text{Pu} : \text{Xe}$ , близкое к полученному для  $\text{Np(VI)}$  [35], и соединение состава  $\text{Am} : \text{Xe} = 1.25$  [36].

**Триоксид ксенона.** Формальный потенциал пары  $\text{XeO}_3/\text{Xe}$  в кислом растворе равен  $2.10 \pm 0.01$  В; в щелочной среде потенциал пары  $\text{XeO}_3\text{OH}^-/\text{Xe}$  составляет  $1.24 \pm 0.01$  В [37].

Смешивание растворов  $\text{XeO}_3$  и кислых растворов  $\text{U(IV)}$  вызывает свечение [23]. Имеет место реакция окисления  $\text{U(IV)}$  до электронно-возбужденного  $\text{U(VI)}$ , который является источником ХЛ. Более подробно реакция исследована в работах [38–41]. Установлено, что в растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  на 1 моль  $\text{XeO}_3$  расходуется 3.07 моля  $\text{U(IV)}$  [39]. Отсюда следует, что в растворе протекают реакции (68), (10), (11) и (69) [40]



Кинетика последней реакции изучена в работе [42]. В растворе 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$  при 298 К бимолекулярная константа скорости  $k = (6.83 \pm 0.09) \times 10^2$  моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup>, в то время как для реакции (68) в 0.2 моль/л  $\text{HClO}_4$   $k = 26.6$  моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup>. Реакция (69) представлена более подробно, также рассмотрены последующие реакции



Вполне вероятно, что имеет место реакция



Далее, как и предлагают авторы работы [42],

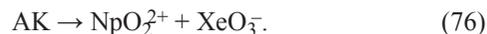


Окисление  $\text{U(IV)}$  триоксидом ксенона протекает и в замороженных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [41]. Эта реакция может быть использована для определения малых количеств  $\text{U(IV)}$  [39].

В кислых растворах при комнатной температуре  $\text{XeO}_3$  не реагирует с  $\text{Np(V)}$ . Возможно, это связано с тем, что потенциал первой стадии восстановления  $\text{XeO}_3$ , т.е. пары  $\text{XeO}_3/\text{XeO}_3^-$  ниже 1 В, в то время как стандартный потенциал пары  $\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$  равен 1.159 В [15]. Реакция между  $\text{Np(V)}$  и  $\text{XeO}_3$  становится возможной при температуре выше 80°C [43]. В растворе 0.5–1.4 моль/л  $\text{HClO}_4$  скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k[\text{Np(V)}][\text{XeO}_3],$$

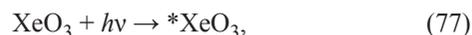
где  $k = 4.55 \times 10^{-3}$  моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup> в растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  при 92°C. Энергия активации составляет около 92 кДж/моль. В результате термической активации возникает активированный комплекс (АК), который образуется без участия ионов  $\text{H}^+$ .



Затем идут реакции (70), (72) и (17).  $\text{XeO}_2$  не участвует в окислении  $\text{Np(V)}$ , как это было обнаружено при  $\gamma$ -радиолизе  $\text{Np(V)}$  в растворе  $\text{HClO}_4$ , содержащем  $\text{XeO}_3$ .

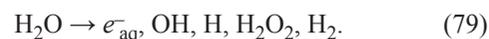
Примеси  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  ускоряют окисление  $\text{Np(V)}$  триоксидом ксенона [43]. Наиболее вероятно, что этому способствует образование комплексов катионов с  $\text{XeO}_3$ . Прочность комплекса зависит от заряда катиона,  $\text{NpO}_2^+$  не образует, а  $\text{Np}^{4+}$  образует комплекс с  $\text{XeO}_3$ , что наблюдали спектрофотометрически в растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$ .

Протекание реакции  $\text{Np(V)}$  с  $\text{XeO}_3$  возможно при 60°C в результате действия ультрафиолетового света [44]:



Далее реакция (76) и все последующие.

При действии  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения на водные растворы протекает реакция



Обычно принято рассматривать реакции восстановления  $\text{Np(VI)}$ , происходящие при радиолизе растворов. Однако, если в раствор  $\text{Np(V)}$  внести акцептор для гидратированного электрона или атома  $\text{H}$ , то можно наблюдать окисление  $\text{Np(V)}$ .

Облучение  $\text{Np(V)}$   $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  проводили в растворах с  $\text{pH} < 1$  в присутствии  $\text{XeO}_3$  [45].  $\text{Np(V)}$  необратимо окисляется до  $\text{Np(VI)}$ . Выход окисления  $G[-\text{Np(V)}]$  в растворах 0.1 и 1.0 моль/л  $\text{HClO}_4$  зависит от начальной концентрации  $\text{XeO}_3$ . С увеличением её от 1 до 20 ммоль/л  $G[-\text{Np(V)}]$  возрастает от 0.633 до 1.402 и 1.485 мкмоль/Дж соответственно для 1 и 4.7 ммоль/л  $\text{Np(V)}$  в 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$ .

Под действием  $\gamma$ -квантов в аэрированном растворе идут реакции





Триоксид ксенона реагирует с продуктами радиолиза воды следующим образом – реакции (84), (85) и (72), (17)



$\text{XeO}_3$  окисляет пероксид водорода,  $\text{XeO}_2$  распадается



В присутствии 1 ммоль/л  $\text{XeO}_3$  пероксид водорода реагирует с  $\text{XeO}_3$  или с промежуточными продуктами и не влияет на окисление  $\text{Np(V)}$ . В этом случае

$G[-\text{Np(V)}] = G(\text{OH}) + G(\text{H}) + G(e_{\text{aq}}^-) = 0.685$  мкмоль/Дж, так как выходы  $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворах с рН 0–2 равны соответственно 0.317, 0.306, 0.062 и 0.083 мкмоль/Дж [46]. Рассчитанное значение практически совпадает с экспериментальной величиной выхода.

Можно предположить, что высокий выход окисления  $\text{Np(V)}$  связан с системой  $\text{XeO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ . И без облучения эта система должна проявлять окислительные свойства по отношению к  $\text{Np(V)}$ .

В работе [47] к растворам 0.1 и 1.0 моль/л  $\text{HClO}_4$ , содержащим 2 ммоль/л  $\text{Np(V)}$  и 21 ммоль/л  $\text{XeO}_3$ , при 23°C добавляли  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В растворе 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$  реакция заканчивалась за 1 мин, в растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  – за несколько минут. Стехиометрический коэффициент  $n = \Delta[\text{Np(V)}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$  равен 0.25–0.27 и 0.34–0.41 соответственно в 0.1 и 1.0 моль/л  $\text{HClO}_4$ . Хотя в системе образуются частицы, окисляющие  $\text{Np(V)}$ , цепной процесс не возникает.

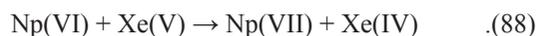
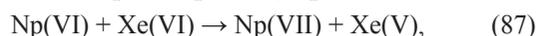
Возможная причина высоких выходов окисления  $\text{Np(V)}$  при сравнительно больших концентрациях  $\text{XeO}_3$  – образование в таких растворах возбужденных молекул  $^*\text{XeO}_3$  в результате взаимодействия  $\text{XeO}_3$  с электронами недовозбуждения. Молекула  $^*\text{XeO}_3$  способна окислить 2 иона  $\text{Np(V)}$  [45].

В щелочных растворах  $\text{XeO}_3$  реагирует с  $\text{Np(VI)}$  более энергично, чем перксенат [25]. Добавление к раствору 0.25 ммоль/л  $\text{Np(VI)}$  в 1 моль/л  $\text{KOH}$  триоксида ксенона до концентрации 5 ммоль/л уже при комнатной температуре вызывает появ-

ление зеленой окраски, характерной для  $\text{Np(VII)}$ . Реакция продолжается более 3 ч. В растворе 1 моль/л  $\text{KOH}$ , содержащем 0.25 ммоль/л  $\text{Np(VI)}$  и 2.5 ммоль/л  $\text{XeO}_3$ , при 50°C время половинного окисления  $\text{Np(VI)}$  составляет 5 мин, при 70°C – около 1 мин. Снижение концентрации щелочи до 0.25 моль/л замедляет реакцию.

В растворе 10–11 моль/л  $\text{KOH}$ , содержащем по 2 ммоль/л  $\text{Np(VI)}$  и  $\text{XeO}_3$ , при 20°C время половинного окисления составляет около 30 мин, отмечается выделение газовых пузырьков [2].

В щелочных растворах идут реакции



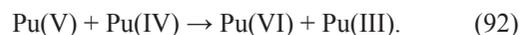
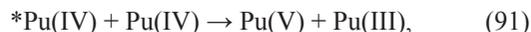
$\text{XeO}_3$  окисляет  $\text{Pu(III)}$  в хлорнокислых растворах до  $\text{Pu(IV)}$  [48, 49]. В растворе 0.5 моль/л  $\text{HClO}_4$  появляется  $\text{Pu(VI)}$ . При ионной силе 2.0 моль/л и в диапазоне концентраций 0.5–2.0 моль/л  $\text{HClO}_4$  скорость реакции передается соотношением

$$-d[\text{Pu(III)}]/dt = k[\text{Pu(III)}][\text{XeO}_3],$$

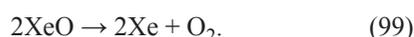
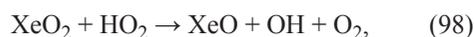
где  $k = 1.8 \times 10^{-2}$  моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup>,  $T = 30^\circ\text{C}$ . Скорость реакции не зависит от  $[\text{H}^+]$ . Стехиометрия реакции не изучена, но сделаны предположения о механизме реакции. Рассмотрено двух- и одноэлектронное окисление  $\text{Pu(III)}$  соответственно до  $\text{PuO}_2^+$  и  $\text{Pu}^{4+}$ . Из экспериментальных данных вытекает, что первый механизм маловероятен. Мы считаем, что имеют место реакции



И далее реакции (70), (72), (35). Незначительное окисление  $\text{Pu(IV)}$  в растворе 0.5 моль/л  $\text{HClO}_4$  вероятно вызвано тем, что возникший в реакции (35)  $\text{Pu(IV)}$  обладает избыточной энергией [ $^*\text{Pu(IV)}$ ] и поэтому способен диспропорционировать



$\text{XeO}_3$  окисляет  $\text{Pu(IV)}$  до  $\text{Pu(VI)}$  в растворе 3.9 моль/л  $\text{HClO}_4$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  [50]. В растворе, содержащем 3–3.5 ммоль/л  $\text{Pu(IV)}$ , 3.85 ммоль/л  $\text{XeO}_3$  и 0.4–1.5 ммоль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при 22–23°C период протекания реакции на 50% равен 190 мин. Стехиометрический коэффициент  $\Delta[\text{Pu(VI)}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$ . По оценке,  $\Delta[\text{Pu(VI)}] = \Delta[\text{XeO}_3] = 1$ . Предполагается следующая цепочка реакций:



Далее реакции (37) и диспропорционирования Pu(V):



Взаимодействие  $\text{XeO}_3$  и Pu(VI) в крепких щелочных растворах приводит к появлению Pu(VII) [26]. Авторы указанной работы считают, что в щелочном растворе  $\text{XeO}_3$  диспропорционирует, образуя Xe(VIII) и Xe(IV). Перксенат окисляет Pu(VI).

Триоксид ксенона в миллимолярных концентрациях оказался инертным по отношению к Am(III) в водных растворах бикарбоната и карбоната калия. Для его активации было использовано УФ облучение ртутной или ксеноновой лампой [17]. Под действием УФ света в растворе 1.5 моль/л  $\text{KHCO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  в присутствии  $\text{XeO}_3$  0.05–2 ммоль/л Am(III) переходит в Am(IV). Скорость окисления увеличивается с ростом концентрации  $\text{XeO}_3$  и мало зависит от состава раствора. В 1.5–3 моль/л  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , содержащих  $\text{XeO}_3$ , происходит фотохимическое окисление Am(III) до Am(VI).

Таким образом, соединения ксенона – дифторид, перксенат и триоксид – оказались эффективными реагентами для получения ионов урана, нептуния, плутония и америция в высших степенях окисления в кислых, карбонатных и щелочных растворах. Остается ещё ряд проблем. Было бы интересно изучить влияние заряда на комплексобразование  $\text{XeO}_3$  с катионами актинидов –  $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ . Ждут исследования фотохимические и радиационно-химические реакции актинидов в присутствии  $\text{XeO}_3$  в разных водных и неводных средах.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Appelman E.H., Malm J.G. // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86, N 11. P. 2297.
2. Климов В.Д., Прусаков В.Н., Соколов В.Б. // Радиохимия. 1971. Т. 13, № 5. С. 725.
3. Гончаров А.А., Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П. // ЖФХ. 1979. Т. 53, № 10. С. 2685.
4. Казаков В.П., Паршин Г.С., Гусев Ю.К. и др. // ДАН СССР. 1978. Т. 239, № 6. С. 1397.
5. Климина С.Н., Мамыкин А.В., Казаков В.П. // Докл. АН. 2003. Т. 392, № 5. С. 638.
6. Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П. // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 4. С. 338.
7. Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 6. С. 513.
8. Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 2. С. 105.
9. Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 4. С. 313.
10. Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 4. С. 320.
11. Appelman E.H. // Inorg. Chem. 1971. Vol. 10, N 9. P. 1881.
12. Гончаров А.А., Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П. // ЖФХ. 1981. Т. 55, № 7. С. 1633–1648.
13. Гусев Ю.К., Перетрухин В.Ф., Шилов В.П., Курин И.С. // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 6. С. 888.
14. Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 2. С. 121.
15. Konings R. J. M., Morss L. R., Fuger J. // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Springer, 2006. Vol. 4. P. 2113.
16. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П. и др. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977. 149 с.
17. Юсов А.Б., Ананьев А.В., Шилов В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 3. С. 953.
18. Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 1994. Т. 36, N 5. С. 396.
19. Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 1993. Т. 35, N 5. С. 61.
20. Burns R.C., Macleod I.D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. Vol. 39, N 10. P. 1237–1239.
21. Bratsch S.G. // J. Phys. Chem. Data. 1989. Vol. 18, N 1. P. 1.
22. Appelman E.H., Malm J.G. // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86, N 11. P. 2141.
23. Казаков В.П., Гусев Ю.К., Паршин Г.С., Хамидуллина Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 4. С. 2634.

24. *Thalmayer X., Cohen D., Lanthanide/Actinide Chemistry.* Washington, D.C.: Am. Chem. Soc. Publ., 1967. P. 256.
25. *Спицын В.И., Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Гельман А.Д.* // ДАН СССР. 1968. Т. 181, № 1. С. 128.
26. *Комков Ю.А., Крот Н.Н., Гельман А.Д.* // Радиохимия. 1968. Т. 10, № 6. С. 625.
27. *Holcomb H.R.* // Anal. Chem. 1965. Vol. 37, N 3. P. 415.
28. *Holcomb H.R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, N 12. P. 2885.
29. *Сапрыкин А.С., Шилов В.П., Спицын В.И., Крот Н.Н.* // ДАН СССР. 1976. Т. 226, № 4. С. 853.
30. *Маликов Д.А., Милюкова М.С., Кузовкина В.Е., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 1. С. 131.
31. *Баранов А.А., Симакин Г.А., Косяков В.Н. и др.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 1. С. 123.
32. *Ананьев А.В., Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 3. С. 247.
33. *Kläning U.K., Sehested K., Wolff T., Appelman E.H.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. Part I. 1982. Vol. 78, N 5. P. 1539.
34. *Marcus Y., Cohen D.* // Inorg Chem. 1966. Vol. 5, N 10. P. 1740.
35. *Гусев Ю.К., Мефодьева М.П., Курин И.С.* // Радиохимия. 1973. Т. 15, N 6. С. 801–804.
36. *Никонов М.В., Гоголев А.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 441.
37. *O'Hare P.A.G., Johnson G.K., Appelman E.H.* // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9, N 2. P. 332.
38. *Лотник С.В., Паришин Г.С., Климов В.Д., Казаков В.П.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, N 6. С. 892.
39. *Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Гусев Ю.К., Казаков В.П.* // Радиохимия. 1988. Т. 30, N 1. С. 92.
40. *Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П.* // Докл. АН. 1993. Т. 329, № 4. С. 465.
41. *Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П.* // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 2. С. 198.
42. *Караваев А.Д., Казаков В.П.* // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 5. С. 570.
43. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 5. С. 456.
44. *Cleveland J.M., Werkema G.J.* // Nature. 1967. Vol. 215, N 5102. P. 732.
45. *Шилов В.П., Гусев Ю.К., Пикаев А.К., Степанова Е.С., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 4. С. 611.
46. *Харт Э., Анбар М.* Гидратированный электрон / Пер. с англ. под ред. А. К. Пикаева. М.: Атомиздат, 1973. 280 с.
47. *Шилов В.П.* // Радиохимия. 1978. Т. 21, № 3. С. 449.
48. *Cleveland J.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. Vol. 87, No 8. P. 1816.
49. *Cleveland J.M.* // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6, N 7. P. 1302.
50. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 211.

# КАТИОН-КАТИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПЛЕКСАХ БЕНЗОАТА И САЛИЦИЛАТА Np(V) С N-СОДЕРЖАЩИМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2020 г. И. А. Чарушникова<sup>a,\*</sup>, Н. Н. Крот<sup>a</sup>, В. П. Перминов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4  
\*e-mail: charushnikovai@ipc.rssi.ru

Получена 27.12.2018, после доработки 27.12.2018, принята к публикации 22.01.2019

Гидротермальным методом получены два новых соединения Np(V): бензоат состава  $[(\text{NpO}_2)_3(\text{py})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**1**) и салицилат состава  $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{HOOC}_7\text{H}_4\text{O}_2)]$  (**2**), где py = пиридин, phen = 1,10-фенантролин. Исследование их строения методом рентгеноструктурного анализа показало, что катионы  $\text{NpO}_2^+$  связываются между собой катион-катионными связями, образуя искаженные квадратные сетки в соединении **1** и зигзагообразные цепочки в **2**.

**Ключевые слова:** нептуний(V), бензойная кислота, салициловая кислота, пиридин, 1,10-фенантролин, синтез, кристаллическая структура, катион-катионное взаимодействие

**DOI:** 10.31857/S0033831120010025

При изучении свойств бензоатов пятивалентного нептуния  $\text{NpO}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1-4$ ) [1] на основании электронных спектров поглощения (ЭСП) твёрдых соединений был сделан вывод о присутствии в их структуре специфического, так называемого катион-катионного (КК) взаимодействия диоксокатионов  $\text{NpO}_2^+$ , в котором они выступают одновременно как лиганды и как координирующие центры. Расшифровка структуры дигидрата бензоата Np(V), точный состав которого описывается формулой  $[(\text{NpO}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  [2, 3], показала, что в кристалле диоксокатионы связываются в квадратные сетки. Включение в состав бензоата N-донорных лигандов, таких как 2,2'-бипиридин  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$  (bipy) и 1,10-фенантролин  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$  (phen) [4, 5], сопровождается образованием димерных катионов  $\text{Np}_2\text{O}_4^{2+}$ , в которых ионы  $\text{NpO}_2^+$  попарно связаны друг с другом КК связями. Такой тип КК взаимодействия впервые наблюдался в структуре меллитата Np(V) состава  $\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [6]. Димерные катионы  $\text{Np}_2\text{O}_4^{2+}$  найдены также и в комплексах фторпроизводных бензоатов Np(V)

с bipy состава  $[(\text{NpO}_2)_2(\text{bipy})_2(o\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$  [7], или с phen состава  $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(o\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$  и  $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(p\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$  [8]. Однако в м-нитробензоате Np(V) состава  $[(\text{NpO}_2)(\text{bipy})(\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{bipy}$  КК взаимодействие отсутствует [9].

В продолжение исследования КК взаимодействия в комплексах бензоатов Np(V) и их производных с N-содержащими лигандами были синтезированы бензоат состава  $[(\text{NpO}_2)_3(\text{py})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (py = пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , **1**) и салицилат состава  $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{HOOC}_7\text{H}_4\text{O}_2)]$  (**2**).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединений **1** и **2** был использован нейтральный раствор 0.14 моль/л  $\text{NpO}_2\text{Cl}$ , полученный растворением гидроксида Np(V) в разбавленной HCl без избытка. Нептуний перед использованием очищали ионообменным методом, концентрацию Np(V) определяли спектрофотометрически по его светопоглощению при 980 нм. Растворы бензоата лития и салицилата лития по-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	1	2
Формула	$C_{26}H_{24}NO_{14}Np_3$	$C_{19}H_{13}N_2O_5Np$
<i>M</i>	1285.46	586.31
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	$P2_1/n$	$Pbca$
Параметры ячейки:		
<i>a</i> , Å	5.6319(7)	21.4066(15)
<i>b</i> , Å	17.146(2)	6.3217(4)
<i>c</i> , Å	31.559(4)	26.1875(18)
β, град	95.119(1)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup> ; <i>Z</i>	3035.3(6); 4	3543.9(4); 8
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	2.813	2.198
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	6.648	3.818
Количество измеренных/независимых отражений	18089/8037	48137/6478
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	5672	4680
Количество уточняемых параметров	398	249
$R(F)$ ; $wR(F^2)$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0845; 0.2195	0.0300; 0.0834
$R(F)$ ; $wR(F^2)$ [весь массив]	0.1108; 0.2314	0.0529; 0.1033
<i>GOOF</i>	1.063	0.878
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$ , $e\cdot\text{Å}^{-3}$	8.515; -6.232	2.294; -1.690

лучали растворением в стехиометрических количествах LiOH соответствующих кислот марки ч., дополнительно очищенных перекристаллизацией. Использовали также водные растворы пиридина, нитрата пиридина и раствор фенантролина в этаноле. Растворы готовили из реагентов марки ч.д.а. Вода была дважды перегнанной.

Соединение **1** синтезировали следующим образом. К 0.1 мл раствора 0.14 моль/л  $NpO_2Cl$ , помещённого в стеклянную ампулу, добавляли 0.04 мл раствора 0.5 моль/л  $Li(C_7H_5O_2)$ , 0.1 мл раствора 0.5 моль/л ру и 0.1 мл раствора 0.1 моль/л  $руHNO_3$ . Ампулу запаивали и выдерживали при 115°C 3 сут. В итоге на стенках ампулы образовались большие пластинчатые кристаллы зелёного цвета, пригодные для рентгеноструктурных исследований.

В случае приготовления **2** в стеклянную ампулу помещали 0.1 мл раствора  $Np(V)$ , 0.04 мл рас-

творя 0.25 моль/л  $Li(HOC_7H_4O_2)$ , 0.04 мл раствора 0.25 моль/л рhen и 0.1 мл воды. После запаивания ампулу выдерживали 3 сут при 140°C. В результате были получены друзы светло-зелёных пластинчатых кристаллов. Один из них был выбран для структурных исследований.

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение  $MoK\alpha$ , графитовый монохроматор) при 100 К. Измерены интенсивности рефлексов в полусферах обратного пространства. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [10]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [11]) и уточнены полноатричными методами наимень-

**Таблица 2.** Длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структуре **1**<sup>a</sup>

Связь	$d$	Угол	$\omega$
Np <sup>1</sup> =O <sup>11</sup>	1.825(12)	O <sup>11</sup> Np <sup>1</sup> O <sup>12</sup>	176.4(5)
Np <sup>1</sup> =O <sup>12</sup>	1.844(12)	O <sup>1</sup> Np <sup>1</sup> O <sup>32A</sup>	68.2(4)
Np <sup>1</sup> -O <sup>32A</sup>	2.434(12)	O <sup>22B</sup> Np <sup>1</sup> O <sup>1</sup>	74.1(4)
Np <sup>1</sup> -O <sup>22B</sup>	2.398(12)	O <sup>6A</sup> Np <sup>1</sup> O <sup>32A</sup>	75.0(5)
Np <sup>1</sup> -O <sup>1</sup>	2.423(12)	O <sup>6A</sup> Np <sup>1</sup> O <sup>1w</sup>	71.9(5)
Np <sup>1</sup> -O <sup>6A</sup>	2.380(15)	O <sup>22B</sup> Np <sup>1</sup> O <sup>1w</sup>	70.9(5)
Np <sup>1</sup> -O <sup>1w</sup>	2.546(14)		
Np <sup>2</sup> =O <sup>21</sup>	1.844(12)	O <sup>21</sup> Np <sup>2</sup> O <sup>22</sup>	176.8(5)
Np <sup>2</sup> =O <sup>22</sup>	1.841(12)	O <sup>2</sup> Np <sup>2</sup> O <sup>11</sup>	72.7(5)
Np <sup>2</sup> -O <sup>11</sup>	2.432(12)	O <sup>31C</sup> Np <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	74.5(4)
Np <sup>2</sup> -O <sup>31C</sup>	2.330(11)	O <sup>11</sup> Np <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	70.8(4)
Np <sup>2</sup> -O <sup>2</sup>	2.404(13)	O <sup>31C</sup> Np <sup>2</sup> N <sup>1</sup>	72.7(5)
Np <sup>2</sup> -O <sup>3</sup>	2.495(13)	O <sup>2</sup> Np <sup>2</sup> N <sup>1</sup>	69.4(5)
Np <sup>2</sup> -N <sup>1</sup>	2.599(16)		
Np <sup>3</sup> =O <sup>31</sup>	1.881(12)	O <sup>31</sup> Np <sup>3</sup> O <sup>32</sup>	177.8(5)
Np <sup>3</sup> =O <sup>32</sup>	1.858(12)	O <sup>12D</sup> Np <sup>3</sup> O <sup>5</sup>	77.9(5)
Np <sup>3</sup> -O <sup>12D</sup>	2.359(12)	O <sup>5</sup> Np <sup>3</sup> O <sup>21</sup>	74.7(4)
Np <sup>3</sup> -O <sup>21</sup>	2.432(12)	O <sup>21</sup> Np <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	72.5(5)
Np <sup>3</sup> -O <sup>4</sup>	2.446(15)	O <sup>12D</sup> Np <sup>3</sup> O <sup>2w</sup>	70.4(4)
Np <sup>3</sup> -O <sup>5</sup>	2.387(14)	O <sup>4</sup> Np <sup>3</sup> O <sup>2w</sup>	65.4(4)
Np <sup>3</sup> -O <sup>2w</sup>	2.620(13)		
Np <sup>1</sup> ...Np <sup>2</sup>	4.0658(9)	Np <sup>1</sup> O <sup>11</sup> Np <sup>2</sup>	145.2(6)
Np <sup>1</sup> ...Np <sup>3A</sup>	4.0955(9)	Np <sup>1</sup> O <sup>12</sup> Np <sup>3D</sup>	158.4(6)
Np <sup>2</sup> ...Np <sup>3</sup>	4.0233(9)	Np <sup>2</sup> O <sup>21</sup> Np <sup>3</sup>	140.0(7)
		Np <sup>2</sup> O <sup>22</sup> Np <sup>1C</sup>	159.1(7)
		Np <sup>3</sup> O <sup>31</sup> Np <sup>2B</sup>	155.0(7)
		Np <sup>3</sup> O <sup>32</sup> Np <sup>1A</sup>	144.9(6)

<sup>a</sup> Операции симметрии: А – (1/2 –  $x$ , –1/2 +  $y$ , 3/2 –  $z$ ); В – ( $x$  + 1,  $y$ ,  $z$ ); С – ( $x$  – 1,  $y$ ,  $z$ ); D – (3/2 –  $x$ , –1/2 +  $y$ , 3/2 –  $z$ ).

ших квадратов (SHELXS-2014 [12]) по  $F^2$  по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н у кольцевых атомов углерода анионов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>–</sup> и НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>–</sup>, молекул пиридина (**1**) и фенантролина (**2**) введены на геометрически рассчитанные позиции с  $U_{\text{H}} = 1.2U_{\text{эКВ}}(\text{C})$ . Атомы Н у молекулы воды в **1** найдены с использованием программы [13]. Атом Н у гидроксигруппы аниона НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>–</sup> локализован на разностном синтезе Фурье. Все атомы Н уточнены с  $U_{\text{H}} = 1.5U_{\text{эКВ}}(\text{O})$  и ограниченными межатомными расстояниями О–Н и валентными углами Н–О–Н.

Результаты уточнения и основные кристаллографические данные для структур **1** и **2** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2 и 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депоненты CCDC 1857134, 1857135.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура **1** слоистого типа состоит из катионов NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>, анионов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>–</sup>, координационно-связанных молекул пиридина и воды.

Три кристаллографически независимых атома Np имеют окружение в виде пентагональных

**Таблица 3.** Длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структуре 2<sup>a</sup>

Связь	$d$	Угол	$\omega$
Np <sup>1</sup> =O <sup>11</sup>	1.877(3)	O <sup>11</sup> Np <sup>1</sup> O <sup>12</sup>	175.34(13)
Np <sup>1</sup> =O <sup>12</sup>	1.808(3)	O <sup>11</sup> ANp <sup>1</sup> O <sup>1</sup>	78.58(10)
Np <sup>1</sup> -O <sup>11A</sup>	2.428(3)	O <sup>2B</sup> Np <sup>1</sup> O <sup>1</sup>	71.66(10)
Np <sup>1</sup> -O <sup>1</sup>	2.450(3)	O <sup>2B</sup> Np <sup>1</sup> N <sup>1</sup>	75.60(10)
Np <sup>1</sup> -O <sup>2B</sup>	2.429(3)	O <sup>11</sup> ANp <sup>1</sup> N <sup>2</sup>	73.50(10)
Np <sup>1</sup> -N <sup>1</sup>	2.618(3)	N <sup>1</sup> Np <sup>1</sup> N <sup>2</sup>	62.13(10)
Np <sup>1</sup> -N <sup>2</sup>	2.666(3)		
C <sup>13</sup> -O <sup>1</sup>	1.240(5)	O <sup>1</sup> C <sup>13</sup> O <sup>2</sup>	125.0(4)
C <sup>13</sup> -O <sup>2</sup>	1.284(5)	O <sup>1</sup> C <sup>13</sup> C <sup>14</sup>	118.7(4)
C <sup>15</sup> -O <sup>3</sup>	1.347(5)	O <sup>2</sup> C <sup>13</sup> C <sup>14</sup>	116.3(4)
C <sup>13</sup> -C <sup>14</sup>	1.495(6)	O <sup>3</sup> C <sup>15</sup> C <sup>14</sup>	123.2(4)
Среднее (C-C) <sub>цикл</sub>	1.393(8)	O <sup>3</sup> C <sup>15</sup> C <sup>16</sup>	117.8(4)
		Средн. (CCC)	120.0(5)
Np <sup>1</sup> ...Np <sup>1A</sup>	4.0418(3)	Np <sup>1</sup> ANp <sup>1</sup> Np <sup>1B</sup>	102.895(8)

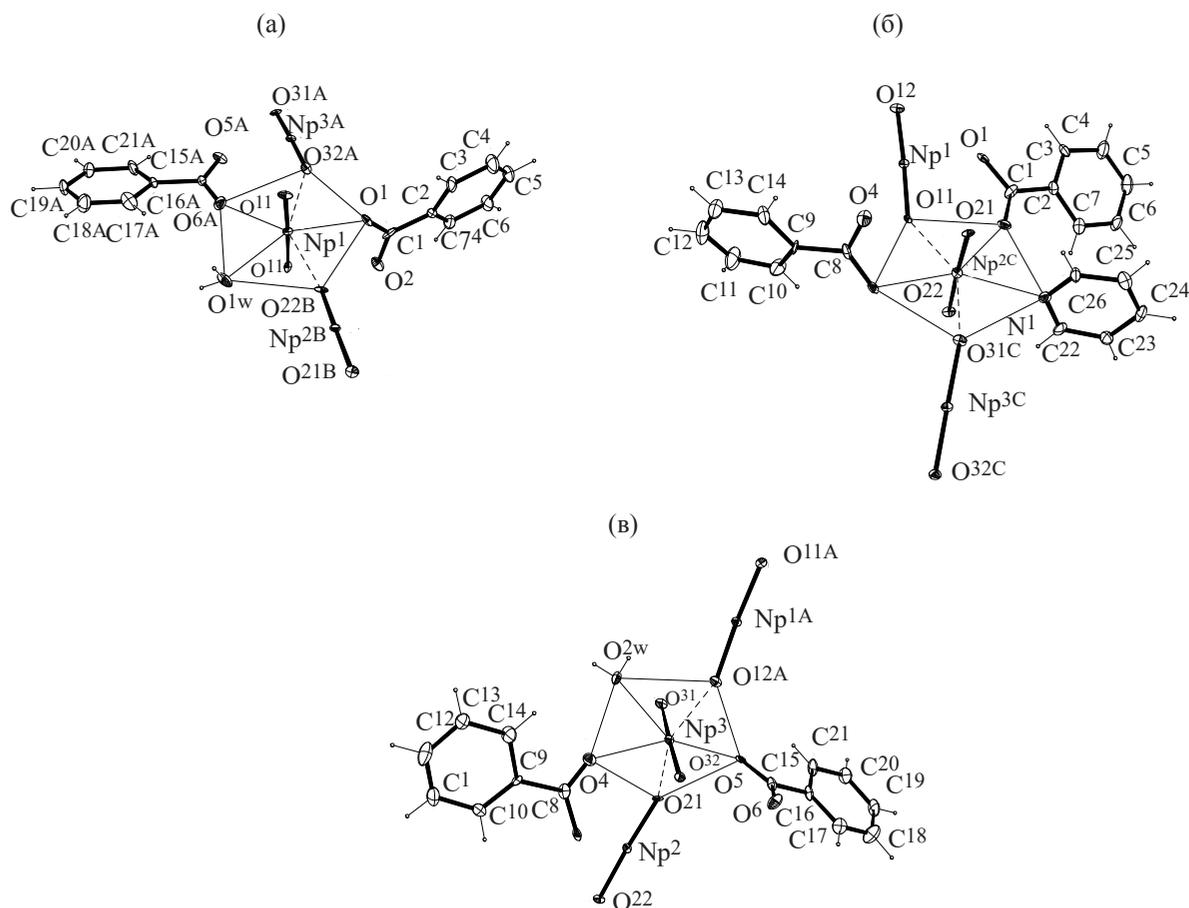
<sup>a</sup> Операции симметрии: А –  $(-x + 1/2, y - 1/2, z)$ ; В –  $(-x + 1/2, y + 1/2, z)$ .

**Таблица 4.** Водородные связи в структурах

D-H...A	D-H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D-H...A, град	Операция симметрии для А
[(NpO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (py)(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (1)					
O <sup>1w</sup> -H <sup>1</sup> ...O <sup>4</sup>	0.85	2.36	3.12(2)	148.0	
O <sup>1w</sup> -H <sup>2</sup> ...O <sup>3</sup>	0.86	2.09	2.879(18)	152.7	$x + 1, y, z$
O <sup>2w</sup> -H <sup>3</sup> ...O <sup>1</sup>	0.85(2)	1.99(8)	2.814(18)	163(24)	$-x + 3/2, y + 1/2, -z + 3/2$
O <sup>2w</sup> -H <sup>4</sup> ...O <sup>3</sup>	0.85(2)	2.30(18)	2.921(18)	130(19)	$x + 1, y, z$
C <sup>26</sup> -H <sup>24</sup> ...O <sup>21</sup>	0.95	2.64	3.21(2)	119.1	
[NpO <sub>2</sub> (phen)(НОС <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )] (2)					
O <sup>3</sup> -H <sup>1</sup> ...O <sup>2</sup>	0.85(2)	1.78(4)	2.572(5)	154(8)	
C <sup>1</sup> -H <sup>2</sup> ...O <sup>2</sup>	0.95	2.40	3.016(5)	122.1	$-x + 1/2, y + 1/2, z$
C <sup>1</sup> -H <sup>2</sup> ...O <sup>12</sup>	0.95	2.38	3.075(5)	129.3	$x, y + 1, z$
C <sup>12</sup> -H <sup>9</sup> ...O <sup>11</sup>	0.95	2.29	2.965(5)	127.8	$-x + 1/2, y - 1/2, z$

бипирамид (рис. 1). Экваториальные плоскости координационных полиэдров (КП) атомов Np<sup>1</sup> и Np<sup>3</sup> формируют атомы кислорода двух анионов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>, двух катионов NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> и молекулы воды. В координационном окружении атомам Np<sup>2</sup> место молекулы воды занимает молекула пиридина. КК взаимодействие катионов NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> приводит к образованию квадратных катионных сеток (рис. 2, табл. 2).

Три независимых бензоат-иона являются бидентатно-мостиковыми лигандами и связывают между собой соседние катионы NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Они имеют обычные для анионов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> геометрические характеристики. Длины связей в карбоксилатных группировках COO лежат в пределах 1.23(2)–1.35(2) Å и здесь явно просматривается тенденция к удлинению связи C=O с атомом кислорода, включённым в качестве акцептора протона в водородную связь с молекулой воды. Средние для трёх



**Рис. 1.** Координационное окружение атомов Np в структуре  $[(\text{NpO}_2)_3(\text{py})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (1): (а) атом  $\text{Np}^1$ ; (б) атом  $\text{Np}^2$ ; (в) атом  $\text{Np}^3$ . Эллипсоиды температурных смещений даны с 30% вероятностью. Пунктирными линиями показаны КК связи. Операции симметрии: А –  $(1/2-x, -1/2+y, 3/2-z)$ ; В –  $(x+1, y, z)$ ; С –  $(x-1, y, z)$ ; D –  $(3/2-x, 1/2+y, 3/2-z)$ .

анионов длины связей  $C_{sp3}-C_{sp2}$  равны  $1.50(3)$  Å, циклические связи C–C равны  $1.40(4)$  Å.

Пиридин в качестве молекулярного лиганда входит в координационное окружение атома  $\text{Np}^2$ . Его усреднённые длины связей имеют следующие значения: длина связей N–C равна  $1.30(3)$  Å, циклической связи C–C –  $1.40(3)$  Å. Валентный угол CNC равен  $119.7(18)^\circ$ , среднее значение для углов NCC равно  $124(2)^\circ$ , для углов CCC –  $118(2)^\circ$ .

Лиганды – пиридин и бензоат-ионы – располагаются по обе стороны от катионных сеток (рис. 3), образуют нейтральные слои, перпендикулярные направлению  $[001]$  в кристалле. Две независимые молекулы воды, включённые в координационное окружение атомов  $\text{Np}^1$  и  $\text{Np}^3$ , являются донорами протонов в водородных связях (табл. 4), дополнительно связывающих составные части структуры в слоях.

Сравним строение **1** со строением бензоата нептуноила состава  $[(\text{NpO}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  [2, 3].

Структура  $[(\text{NpO}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  слоистого типа содержит четыре кристаллографически независимые формульные единицы, при этом все атомы Np имеют координационное окружение одинакового состава. Экваториальная плоскость пентагональных бипирамид всех четырёх атомов Np содержат два атома кислорода соседних катионов  $\text{NpO}_2^+$ , два атома кислорода двух бензоат-ионов и молекулу воды. Разница в строении КП атомов нептуния заключается лишь в том, что для атома  $\text{Np}^3$  наблюдается иной порядок расположения атомов кислорода в экваториальном поясе бипирамиды, здесь молекула воды располагается между двумя группировками  $\text{NpO}_2$ . В КП других атомов Np молекула воды располагается между

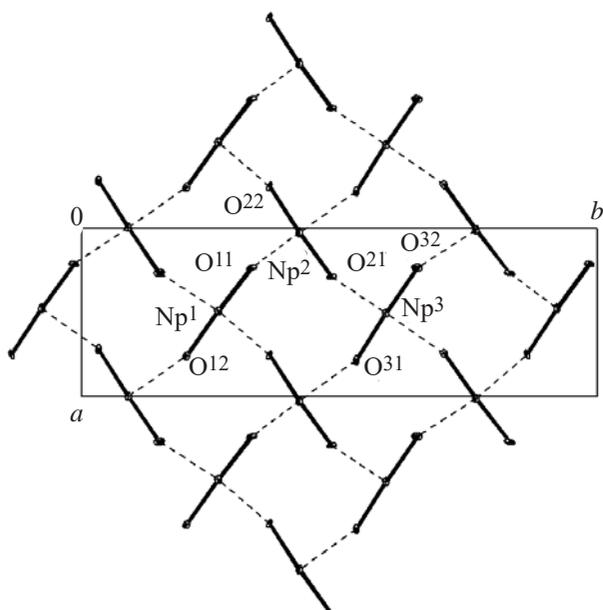


Рис. 2. Катионная сетка в структуре 1. Проекция на плоскость (110).

группировкой  $\text{NpO}_2$  и анионом. Расстояния  $\text{Np}=\text{O}$  в группировках  $\text{NpO}_2$  находятся в пределах от 1.82(1) до 1.87(1) Å, а углы  $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$  – от 179.0(6) до 175.1(6)°. В экваториальных плоскостях КП атомов  $\text{Np}$  расстояния  $\text{Np}-\text{O}$  изменяются от 2.40(1) до 2.50(1) Å для «ильных» атомов кислорода, от 2.39(1) до 2.53(1) Å для атомов кислорода бензоат-ионов и от 2.52(1) до 2.58(2) Å для молекул воды. КК взаимодействие приводит к образованию искаженных квадратных катионных сеток, параллельных (010). Расстояния  $\text{Np}\cdots\text{Np}$  находятся в пределах от 4.015(1) до 4.238(1) Å.

В исследованном соединении 1 координационное окружение атомов  $\text{Np}^1$  и  $\text{Np}^3$  такое же, как у атомов  $\text{Np}^1$ ,  $\text{Np}^2$  и  $\text{Np}^4$  в бензоате  $[(\text{NpO}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ . Замена одной молекулы воды на N-донорный лиганд пиридин не приводит к изменению характера КК взаимодействия, однако разброс в межатомных расстояниях  $\text{Np}\cdots\text{Np}$  в 1 меньше (табл. 2), чем в бензоате. В 1 катионная сетка гофрирована и условная плоскость, объединяющая все атомы  $\text{Np}$ , имеет перегибы  $\sim 143^\circ$ , как это видно на рис. 3. Гофрировка возникает под влиянием двух факторов: «стягивания» мостиковыми анионами и дополнительного наложения водородного взаимодействия. В бензоате  $[(\text{NpO}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  катионная

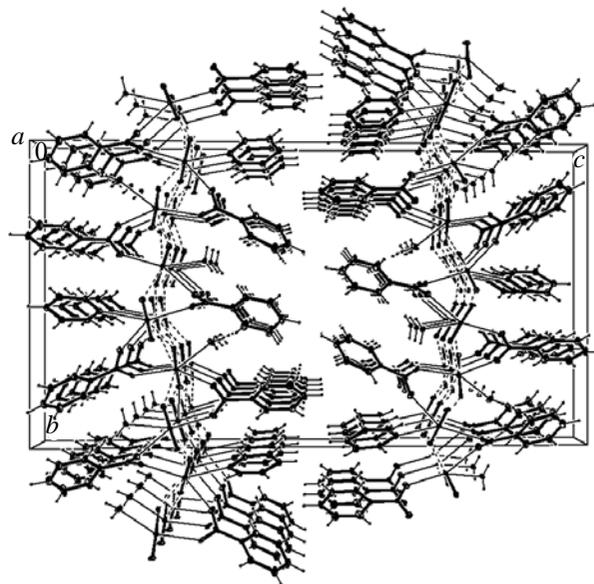


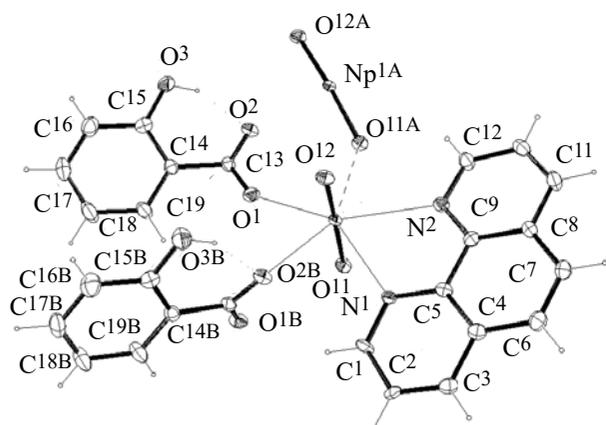
Рис. 3. Упаковка молекул в структуре 1. Пунктирными линиями показаны КК связи.

сетка сильно искажена и среднеквадратичная плоскость, рассчитанная через все атомы  $\text{Np}$ , неплоская в пределах  $\pm 0.892$  Å.

Кристаллическая структура соединения 2 состоит из катионов  $\text{NpO}_2^+$ , салицилат-ионов  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$  и молекул фенантролина, связанных в электронейтральные бесконечные цепочки  $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{HOC}_7\text{H}_4\text{O}_2)]_n$ .

Атом  $\text{Np}^1$  в структуре имеет координационное окружение в виде пентагональной бипирамиды, в экваториальную плоскость которой включены два атома кислорода от двух салицилат-ионов, один атом кислорода от соседнего катиона  $\text{NpO}_2^+$  и два атома азота фенантролина (рис. 4). Длины связей внутри КП атома  $\text{Np}^1$  приведены в табл. 3. КК взаимодействие связывает катионы  $\text{NpO}_2^+$  в цепочки, вытянутые вдоль направления [010] в кристалле.

Анион  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$  является бидентатно-мостиковым лигандом и связывает соседние в катионной цепочке группы  $\text{NpO}_2$ . Длины связей и валентные углы в анионе приведены в табл. 3. Длины связей в карбоксилатной группе  $\text{COO}$  сильно различаются из-за включения атома кислорода  $\text{O}^2$  в качестве акцептора протона в очень прочную внутримолекулярную водородную связь с  $\text{OH}$ -группой (рис. 4, табл. 4). Группа  $\text{COO}$  повёрнута



**Рис. 4.** Координационное окружение атома  $Np^1$  в структуре  $[NpO_2(phen)(HO-C_7H_4O_2)]$  (**2**). Эллипсоиды температурных смещений даны с 50%-ной вероятностью. Пунктирными линиями показаны КК и водородные связи. Операции симметрии: А –  $(-x + 1/2, y - 1/2, z)$ ; В –  $(-x + 1/2, y + 1/2, z)$ .

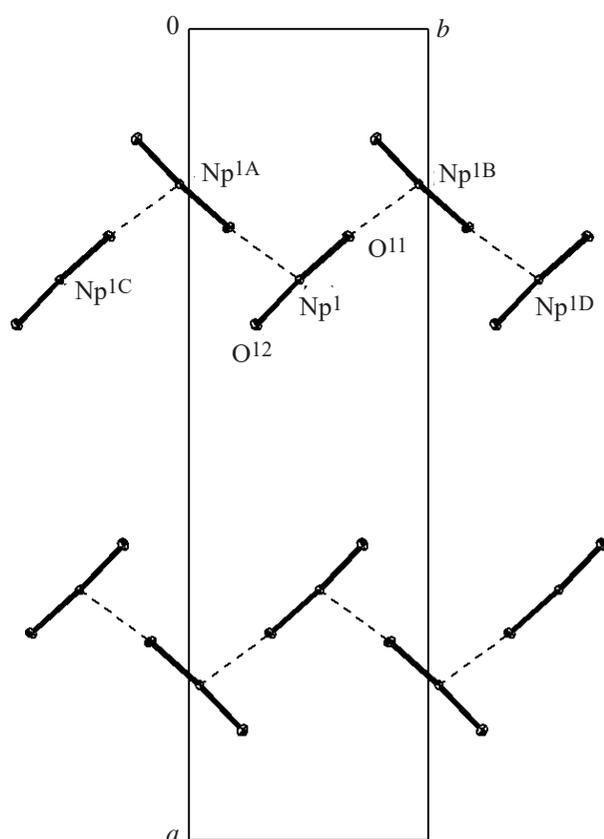
относительно плоскости фенольного остатка на угол  $19.7(4)^\circ$ .

Молекулярный лиганд фенантролин имеет длины связей и валентные углы такие же, как в других структурах, например в исследованных ранее комплексах бензоата, *o*-фторбензоата и *n*-фторбензоата  $Np(V)$  с фенантролином [8]. Молекулярный лиганд плоский в пределах  $\pm 0.103(4)$  [отклонение атома  $C^2$ ], средняя длина связей  $C-N$  равна  $1.342(5)$  Å, связей  $(C-C)_{цикл} - 1.403(6)$  Å.

Салицилат-ионы, связывая соседние в катионной цепочке группы  $NpO_2$ , способствуют тому, что цепочки становятся неплоскими. Иными словами, катионы  $NpO_2^+$  с атомами  $Np^{1A}$  и  $Np^{1B}$  (рис. 5) лежат в плоскости, которая образует с плоскостью катионов с атомами  $Np^1$ ,  $Np^{1C}$  и  $Np^{1D}$  двугранный угол  $\sim 116^\circ$ . Салицилат-ионы располагаются с внутренней стороны цепочек, а молекулы координационно-связанного фенантролина – с наружной стороны (рис. 6).

Сопоставим строение салицилата **2** со строением бензоатов и фторпроизводных бензоатов нептуноила в комплексах с фенантролином [8].

Сравнение строения бензоата  $[(NpO_2)_2(phen)_2(C_7H_4O_2)_2]$  [8] и салицилата **2** показало, что при переходе от бензоата к салицилату КК сохраняется, но димерные катионы  $Np_2O_4^{2+}$  размыкаются и образуются катионные цепочки. По-видимому, это происходит под влиянием ги-



**Рис. 5.** Катионные цепочки в структуре **2**, проекция на плоскость (110).

дроксо-группы, хотя в бензоате  $[(NpO_2)_2(phen)_2(o-FC_7H_4O_2)_2]$  наличие атома фтора в *орто*-положении безольного кольца не приводит к изменению структуры, димерные катионы  $Np_2O_4^{2+}$  сохраняются. Внутри КП атомов  $Np^1$  в соединениях **2**,  $[(NpO_2)_2(phen)_2(C_7H_4O_2)_2]$  и фторпроизводных бензоата  $Np(V)$   $[(NpO_2)_2(phen)_2(o-FC_7H_4O_2)_2]$  не наблюдается сколько-нибудь заметной разницы в средних длинах связей  $Np-O$  с анионами  $HO-C_6H_4COO^-$ ,  $C_6H_5COO^-$ , *o*- $FC_6H_4COO^-$  и *p*- $FC_6H_4COO^-$ .

Как уже отмечалось выше, влияние внутримолекулярного водородного связывания с гидроксогруппой в структуре **2** проявляется в заметном различии длин связей в карбоксилатной группе аниона (табл. 3). Нарушение делокализации отрицательного заряда в группе  $COO^-$  приводит к некоторому упрочнению связи  $Np^1-O$  в экваториальном поясе бипирамиды с атомом кислорода  $O^2$ , задействованным в водородном взаимодействии

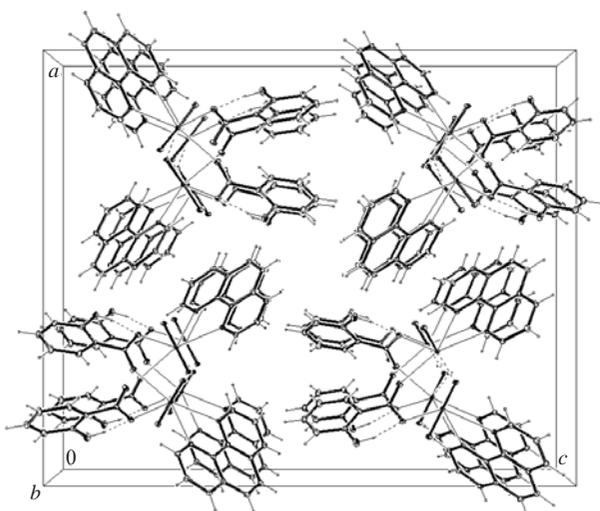


Рис. 6. Упаковка молекул в структуре 2. Цепочки  $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{HOOC}_7\text{H}_4\text{O}_2)]_n$  вытянуты вдоль оси  $b$  кристалла.

(рис. 1). Поворот группы  $\text{COO}$  относительно плоскости бензольного кольца, по-видимому, обусловлен мостиковой функцией аниона, связывающего два соседних в цепочке катиона  $\text{NpO}_2^+$ . Салицилат-анион (связь  $\text{Np}^1\text{—O}^1$ ) практически лежит в экваториальной плоскости бипирамиды [двугранный угол  $20.0(2)^\circ$ ], второй анион (связь  $\text{Np}^1\text{—O}^{2A}$ ) расположен почти перпендикулярно [угол  $82.4(1)^\circ$ ]. В бензоатах и фторбензоатах анионы плоские и образуют с экваториальной плоскостью бипирамид углы  $\sim 53^\circ$ .

Сравнение геометрических характеристик катионных связей показало, что большая разница в длинах связей  $\text{Np}=\text{O}$ , найденная в димерных катионах  $\text{Np}_2\text{O}_4^{2+}$ , сохраняется и в цепочках 2:  $\Delta = 0.060 \text{ \AA}$  в  $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ ,  $\Delta = 0.064 \text{ \AA}$  в  $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(o\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ ,  $\Delta = 0.063 \text{ \AA}$  в  $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(p\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$  и  $\Delta = 0.069 \text{ \AA}$  в 2. Угол  $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$  практически не меняется, зато катионная связь  $\text{Np—O}_{\text{yl}}$  в экваториальной плоскости изменяется заметно. Самая слабая связь [ $2.4956(16)$  и  $2.498(4) \text{ \AA}$ ] в  $o$ - и  $n$ -фторбензоатах, самая прочная – в салицилате [ $2.428(3) \text{ \AA}$ ].

Вдоль цепочек  $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{HOOC}_7\text{H}_4\text{O}_2)]_n$  в структуре 2 возникает взаимодействие между  $\pi$ -системами колец А и С фенантролина (рис. 1). Расчёты, проведенные с использованием программ OLEX2 [14], показали, что расстояние между центрами колец составляет  $\sim 3.60 \text{ \AA}$  и сдвиг колец от-

носительно друг друга равен  $1.485 \text{ \AA}$ , т.е. они перекрываются на треть.

Следует отметить, что в цепочечных кристаллических структурах, в которых также присутствует и КК взаимодействие, в зависимости от того, как основные структурообразующие элементы (анионы и катионы) связываются друг с другом, либо катионные цепочки могут быть плоские, либо катионы  $\text{NpO}_2^+$  располагаются в параллельных плоскостях, либо в плоскостях под углом друг к другу, как в структуре 2. Например, в структуре гликолята нептуноила  $[\text{NpO}_2(\text{bipy})(\text{OOC}_2\text{H}_2\text{OH})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  [15], основной структурообразующий мотив – нептуноилгликолятные цепочки, в которых катионы также объединяются через КК связи. КК цепочки располагаются в плоскостях, двугранный угол между которыми равен  $145.5(1)^\circ$ . Наклон плоскостей возникает из-за объединения анионами катионов  $\text{NpO}_2^+$  из разных плоскостей, так же как и в кристалле 2. В структуре гликолята возникает взаимодействие между  $\pi$ -системами колец бипиридина из соседних цепочек. Кольца перекрываются на треть и расстояние между центрами колец равно  $3.53 \text{ \AA}$ . Возможно, взаимодействие между  $\pi$ -системами колец из соседних цепочек в какой-то мере влияет на то, что двугранный угол между плоскостями из катионов  $\text{NpO}_2^+$  в структуре гликолята гораздо больше, чем в структуре 2, так как в салицилате  $\pi$ -стекинг возникает вдоль цепочек.

В КП атома  $\text{Np}^1$  гликолята разница в длинах связей  $\text{Np}=\text{O}$  ( $\Delta = 0.048 \text{ \AA}$ ) меньше, чем в структуре 2, угол  $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$  равен  $176.1(2)^\circ$ , а длина катионной связи  $\text{Np—O}_{\text{yl}}$  равна  $2.458(4) \text{ \AA}$ . Наблюдается заметная разница в длинах связей  $\text{Np—N}$  в КП атомов нептуния в структурах 2 и гликолята:  $\Delta = 0.048 \text{ \AA}$  для фенантролина в 2 и  $0.071(6) \text{ \AA}$  для бипиридина в гликоляте  $[\text{NpO}_2(\text{bipy})(\text{OOC}_2\text{H}_2\text{OH})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . Поскольку в структурах бензоатов  $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$  и  $[(\text{NpO}_2)_2(\text{phen})_2(o\text{-FC}_7\text{H}_4\text{O}_2)_2]$  связи  $\text{Np—N}$  выравнены, можно полагать, что большой разброс в длинах связей в 2 и гликоляте происходит под влиянием  $\pi$ -стекинга.

Таким образом, исследовано строение двух новых соединений  $\text{Np(V)}$  с молекулярными N-донорными лигандами – пиридином и фенантролином: бензоата состава  $[(\text{NpO}_2)_3(\text{py})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (1) и  $o$ -оксибензоата (салици-

лата) состава  $[(\text{NpO}_2)(\text{phen})(\text{НОС}_7\text{H}_4\text{O}_2)]$  (**2**). В структуре **1** образуются квадратные катионные сетки, как в простом бензоате  $\text{Np(V)}$ . Замена бензоат-иона на салицилат-ион, гидроксогруппа которого образует прочную внутримолекулярную водородную связь с одним из атомов кислорода карбоксильной группы, приводит к образованию цепочечной структуры **2**.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чарушникова И.А., Афонасьева Т.В., Перминов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 6. С. 7.
2. Krot N.N., Charushnikova I.A., Grigoriev M.S. // 22èmes Journées des Actinides (Program and Abstracts). Méribel, France, 1992. P. 35.
3. Григорьев М.С. Дис. ... д.х.н. М.: ИФХ РАН, 1995.
4. Бессонов А.А., Крот Н.Н., Григорьев М.С., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 3. С. 202.
5. Charushnikova I.A., Krot N.N., Starikova Z.A. // Radiochim. Acta. 2007. Vol. 95, N 3. P. 495.
6. Cousson A., Dabos S., Abazli H. et al. // J. Less-Common Met. 1984. Vol. 99, N 2. P. 233.
7. Grigoriev M.S., Krot N.N., Bessonov A.A., Suponitsky K.Yu. // Acta Crystallogr. Sect. E. 2007. Vol. 63, N 2. P. m561.
8. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Григорьев М.С. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 3. С. 223.
9. Charushnikova I.A., Grigoriev M.S., Krot N.N. // Radiochim. Acta. 2011. Vol. 99, N 4. P. 197.
10. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1, P. 3–8.
13. Nardelli M. // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 21, N 3. P. 563–571.
14. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42, N 2. P. 339.
15. Charushnikova I.A., Krot N.N., Starikova Z.A. // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97, N 10. P. 587.

# КИНЕТИКА РЕАКЦИИ Pu(VI) С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2020 г. А. М. Федосеев<sup>а</sup>, В. П. Шилов<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, стр. 4  
\*e-mail: ShilovV@ipc.rssi.ru

Получена 10.01.2019, после доработки 21.09.2019, принята к публикации 21.09.2019

Спектрофотометрическим методом изучена стехиометрия реакции восстановления Pu(VI) ионами ЭДТА в растворах 0.05–0.5 моль/л HClO<sub>4</sub> при температуре 23°C. При избытке Pu(VI) 1 моль ЭДТА восстанавливает 2.5±0.5 моля Pu(VI) в атмосфере воздуха, причём основным продуктом реакции является Pu(V). При pH раствора 4.5 1 моль ЭДТА восстанавливает 5±0.5 моля Pu(VI). В 0.1 моль/л HClO<sub>4</sub> в инертной атмосфере реакция восстановления Pu(VI) ионами ЭДТА практически не идёт, тогда как при pH 4.5 реакция проходит в течение ~1 мин. В растворах 0.05–0.5 моль/л HClO<sub>4</sub> (ионную силу 1.0 поддерживали добавлением LiClO<sub>4</sub>) при температуре 23–45°C Pu(VI) расходуется по закону скорости первого порядка. Скорость реакции имеет первый порядок по ЭДТА и порядок –2 по ионам H<sup>+</sup>. Активированный комплекс образуется с потерей 2 протонов. Энергия активации равна 128±10 кДж/моль. Высказаны предположения о возможном участии кислорода в механизме реакции.

**Ключевые слова:** плутоний(VI), этилендиаминтетрауксусная кислота, восстановление, кинетика

**DOI:** 10.31857/S0033831120010037

Взаимодействие этилендиаминтетрауксусной кислоты и её анионов с ионами плутония в различных степенях окисления изучается достаточно длительное время, и основные усилия были направлены на определение состава и прочности комплексов в системах с участием этих частиц [1–4]. В вышеуказанных работах было установлено, что плутоний в степенях окисления III, IV, V и VI образует весьма прочные комплексы с анионами ЭДТА различной степени протонирования, а также что Pu(VI) и Pu(V) восстанавливаются ЭДТА в широком диапазоне pH растворов, причём и Pu(V), и даже Pu(VI) не восстанавливаются полностью до более низких степеней окисления [4]. Полярнографическим и спектрофотометрическим методами [3] изучено взаимодействие Pu(VI) с ЭДТА при pH более 1 и показано, что скорость восстановления Pu(VI) возрастает с увеличением pH и концентрации ЭДТА, однако число ионов PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>, реагирующих с 1 молем ЭДТА, определено равным 7. Это представляется довольно неожиданным, поскольку стехиометрический коэффициент в реакции NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> с ЭДТА найден равным 4 [5], принимая во внимание, что потенциал пары NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>/NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> превышает потенциал пары PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>/

PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> на 200 мВ. Поэтому представляется интересным изучить более детально кинетику реакции Pu(VI) с ЭДТА и устойчивость Pu(VI) в растворах ЭДТА при различных значениях pH и температуры, чему и посвящена настоящая работа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу выполняли с <sup>239</sup>Pu, очищенным анионообменным способом. Из азотнокислого раствора Pu(VI), десорбированного с колонки, осаждали оксалат Pu(IV), который промывали, растворяли в HNO<sub>3</sub> и упаривали до влажных солей; остаток растворяли в 3 моль/л HNO<sub>3</sub>. Полученный раствор служил в качестве запасного. Аликвоту запасного раствора упаривали досуха с концентрированной хлорной кислотой и растворяли в бидистилляте. Полученный раствор использовали в течение одного дня. Спектры регистрировали в диапазоне длин волн 350–1300 нм с использованием спектрофотометра Shimadzu-PC 3100 (Япония). Концентрацию Pu(VI) определяли спектрофотометрически в 0.1–1.0 моль/л HClO<sub>4</sub> с использованием значения ε<sub>830</sub> = 500 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. В растворах 0.05–0.5 моль/л HClO<sub>4</sub> в изученных условиях в присутствии различных концентраций H<sub>n</sub>Y<sup>(4-n)-</sup> спектр Pu(VI) не

меняется и не наблюдается сдвига максимума поглощения при  $\lambda = 830$  нм. Растворы ЭДТА готовили, как описано в работе [5].

Комплекс  $\text{Na}[\text{PuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  готовили введением в раствор 1 моль/л  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , перекристаллизованного из воды, раствор  $\sim 0.1$  моль/л перхлората плутония. Реакционную смесь выдерживали при температуре  $\sim 6^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов для получения относительно крупных кристаллов соединения. Перед использованием комплекс промывали водой и высушивали на воздухе.

В опытах по кинетике пробирку с раствором  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  и ЭДТА помещали в термостатированный закрытый сосуд в воду, уровень которой превышал уровень раствора в пробирке. Через  $\sim 5$  мин после установления термического равновесия в раствор вносили аликвоту раствора перхлората плутония, перемешивали и отбирали из полученного раствора аликвоты 0.02–0.2 мл и вносили в кварцевую кювету с  $l = 1$  см, содержащую 0.8–0.9 мл 1 моль/л  $\text{HClO}_4$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала была оценена стехиометрия реакции Pu(VI) с ЭДТА при температуре  $45^\circ\text{C}$  в растворе 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$ , содержащем 20 ммоль/л Pu(VI) и 3 ммоль/л  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ; результаты опытов представлены ниже.

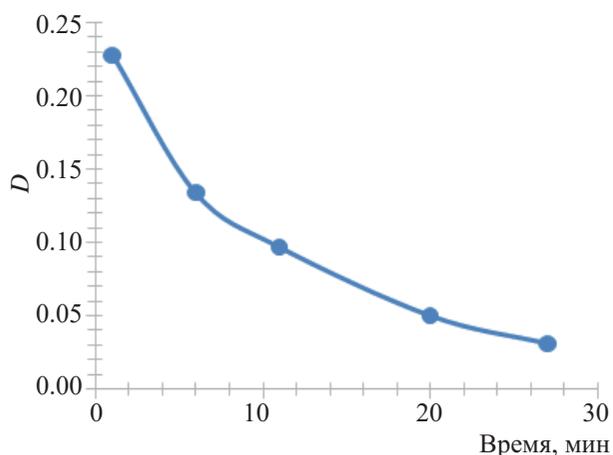
Время, мин	[Pu(VI)], ммоль/л
1	15
12	12
32	10
54	9
82	8.8
132	7.4

По этим данным можно оценить значение  $\Delta[\text{Pu(VI)}]/\Delta[\text{Y}]$ , которое близко к 2.5. Раствор был оставлен на ночь при комнатной температуре ( $23^\circ\text{C}$ ), и на следующий день концентрация Pu(VI) была найдена равной 10 ммоль/л. Этот результат позволяет предположить, что возможно протекание реакций с участием кислорода, поскольку все опыты проводили на воздухе. Для выяснения возможности влияния кислорода воздуха на процессы, протекающие в системе Pu(VI)–ЭДТА, были выполнены следующие опыты в запаянных стеклянных ампулах. Кислород воздуха из раство-

ров, помещённых в стеклянные ампулы, удаляли барботированием азота, и ампулы запаивали в токе азота. Раствор содержал 0.056 моль/л Pu(VI), 0.056 моль/л ЭДТА и 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$ ; через 6 сут цвет раствора из оранжево-бежевого стал коричневатым. Раствор выдерживали при  $45^\circ\text{C}$  в течение 7 ч, заметных изменений не обнаружено. Через 9 сут начал выпадать очень мелкий осадок. После вскрытия ампулы аликвоту 0.02 мл раствора внесли в кювету, содержащую 1 мл 1 моль/л  $\text{HClO}_4$ ; из полученного спектра расчёт концентрации Pu(VI) даёт величину 0.036 моль/л. Осадок отделили центрифугированием, промыли водой и растворили в 1 мл 1 моль/л  $\text{HClO}_4$ ; спектр полученного раствора указывает на присутствие в растворе четырёхвалентного плутония, но оценить его концентрацию достаточно сложно из-за её низкой величины. Таким образом, можно сделать вывод, что реакция восстановления Pu(VI) ЭДТА в слабокислых растворах идёт очень медленно и при таких высоких концентрациях в отсутствие кислорода воздуха заметный вклад в изучаемое взаимодействие могут вносить радиолитические процессы.

Для оценки стехиометрии восстановления Pu(VI) ЭДТА при более высоких значениях pH провели следующий опыт. Навеску твёрдого комплекса  $\text{Na}[\text{PuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  растворили в воде и получили раствор с содержанием Pu(VI) 5.5 ммоль/л. Добавили аликвоту 0.5 моль/л уксусной кислоты до концентрации, равной содержанию натрия для поддержания величины pH  $\sim 4.5$ , через этот раствор и раствор 3.43 ммоль/л  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  барботировали азот для удаления из них кислорода воздуха. Аликвоту деаэрированного раствора 3.43 ммоль/л  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  для получения содержания  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  0.5 ммоль/л внесли в раствор Pu(VI) и из реакционной смеси сразу отобрали аликвоту для определения концентрации Pu(VI). Содержание Pu(VI) снизилось приблизительно в два раза. При последующем контроле содержания Pu(VI) в барботируемой азотом реакционной смеси было установлено, что его концентрация не меняется, по меньшей мере, в течение 30 мин. На основании полученных данных расчёт  $\Delta[\text{Pu(VI)}]/\Delta[\text{Y}]$  даёт величину  $5 \pm 0.5$ .

В более концентрированном (0.2 моль/л) растворе  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  с pH 4.5 реакция восстановления Pu(VI) протекает очень быстро. Так, например, в ампулу с 0.5 мл раствора 0.2 моль/л  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  в атмосфере азота добавили 0.07 мл раствора

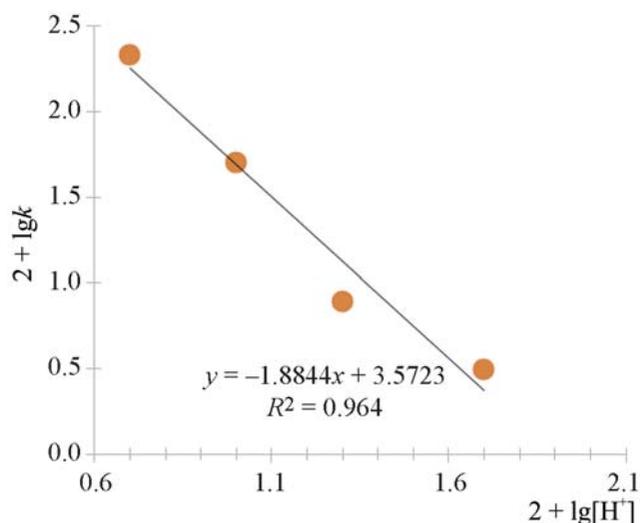


**Рис. 1.** Кинетическая кривая восстановления Pu(VI) ионами ЭДТА.  $[\text{HClO}_4] = 0.1$  моль/л,  $[\text{LiClO}_4] = 0.9$  моль/л,  $[\text{H}_4\text{Y}] = 20$  ммоль/л,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Pu(VI)}] = 3$  ммоль/л.

0.12 моль/л Pu(VI), раствор стал соломенно-жёлтым после смешивания. Через 1–2 мин раствор обесцветился, через ~5 мин стал сиреневатым, а через 3 ч – коричневатого-оранжевым. Через 2 дня ампулу вскрыли, осадок не образовался. Аликвоту 0.1 мл раствора ввели в кювету, содержащую 1 мл 1 моль/л  $\text{HClO}_4$ . В спектре наблюдаются полосы поглощения только Pu(IV), причём максимум характеристической полосы Pu(IV) сдвинут до 494 нм, что свидетельствует об образовании прочных комплексов.

Полагая, что в выбранных условиях (температура, концентрации ионов водорода) наиболее быстрой реакцией является взаимодействие комплексона с Pu(VI) и сопутствующие процессы с возможным участием кислорода воздуха и ионов плутония в более низких степенях окисления протекают несколько медленнее, изучили кинетику реакции  $\text{Pu(VI)} + \text{H}_n\text{Y}^{(4-n)-}$  в растворах 0.05–0.5 моль/л  $\text{HClO}_4$ . На рис. 1 приведена кинетическая кривая в координатах  $D$ –время при  $T = 30^\circ\text{C}$  для раствора 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4 + 0.86$  моль/л  $\text{LiClO}_4 + 0.04$  моль/л  $\text{NaClO}_4$ , содержащего 3 ммоль/л Pu(VI) и 20 ммоль/л ЭДТА. Кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах представляет собой прямую вплоть до протекания реакции на 75%.

Спрямление кинетических кривых в полулогарифмических координатах указывает на первый



**Рис. 2.** Влияние концентрации ионов  $\text{H}^+$  на константу скорости восстановления Pu(VI) ионами ЭДТА в растворе с ионной силой 1 при  $45^\circ\text{C}$ .

порядок реакции по Pu(VI). Кинетическое уравнение имеет вид  $-d[\text{Pu(VI)}]/dt = k'[\text{Pu(VI)}]$ , где  $k'$  – константа скорости первого порядка. В интегральной форме после замены  $[\text{Pu(VI)}]$  на пропорциональную ей величину  $D$  данное уравнение переходит в выражение  $2.3 \lg D = k't + \text{const}$ . Константа скорости первого порядка увеличивается с ростом концентрации ЭДТА, как видно из таблицы.

Постоянство константы скорости  $k = k'/[\text{Y}]$  в 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$  свидетельствует о первом порядке реакции по восстановителю. В таблице приведены значения  $k$  в разных условиях. Из данных таблицы видно, что с ростом концентрации ионов  $\text{H}^+$  скорость восстановления Pu(VI) замедляется. На рис. 2 приведена зависимость  $k$  от концентрации  $\text{H}^+$  в логарифмических координатах. При  $45^\circ\text{C}$  экспериментальные точки лежат на прямой с угловым коэффициентом  $-1.9$ .

Следовательно, восстановление идёт через образование активированного комплекса с отщеплением двух протонов. Так как для  $\text{H}_4\text{Y}$   $pK_1 = 2.0$  [4], в изученных хлорнокислых растворах комплекс существует в форме  $\text{H}_4\text{Y}$  и  $\text{H}_3\text{Y}^-$ . Активированный комплекс возникает в результате реакции  $\text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_4\text{Y} = \text{PuO}_2\text{H}_2\text{Y} + 2\text{H}^+$ . Далее происходит внутримолекулярный перенос заряда, возникают Pu(V) и R.

Из температурной зависимости  $k$  в координатах  $10^3/T - \lg k$  (рис. 3) была найдена энергия активации, равная  $128 \pm 10$  кДж/моль. Влияние ион-

Влияние условий реакции Pu(VI) + H<sub>4</sub>Y на константу скорости первого порядка  $k'$  и константу  $k$  бимолекулярной реакции

$T, ^\circ\text{C}$	[HClO <sub>4</sub> ], моль/л	[LiClO <sub>4</sub> ], моль/л	[ЭДТА], ммоль/л	$k' \times 10^2, \text{мин}^{-1}$	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
45	0.50	0.80	20	0.20	0.10
	0.20	0.50	20	0.50	0.25
	0.10	0.90	10	1.20	1.20
	0.10	0.90	40	5.30	1.30
	0.10	0.90	20	3.20	1.60
	0.10	0.90	20	4.10	2.00
	0.05	0.95	20	12.70	6.80
40	0.10	0.90	20	1.80	0.90
35	0.10	0.90	20	0.90	0.45
30	0.10	0.90	20	0.29	0.15

ной силы незначительное. При 45°C в растворе 0.1 моль/л HClO<sub>4</sub>  $k = 1.6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ , в растворе 0.1 моль/л HClO<sub>4</sub> + 0.9 моль/л LiClO<sub>4</sub>  $k = 2.0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Это является подтверждением факта, что в образовании активированного комплекса принимает участие и H<sub>4</sub>Y.

Таким образом, изучено восстановление Pu(VI) ионами ЭДТА в растворах 0.05–0.5 моль/л HClO<sub>4</sub> при температуре 23–45°C. При избытке Pu(VI) 1 моль ЭДТА восстанавливает около 3.5±0.5 моля Pu(VI) в атмосфере воздуха, причём основным продуктом реакции является Pu(V). При pH раствора 4.5 1 моль ЭДТА восстанавливает около 5±0.5 моля Pu(VI). В 0.1 моль/л HClO<sub>4</sub> в инертной атмосфере реакция восстановления Pu(VI) ионами ЭДТА практически не идёт, тогда как при pH 4.5 реакция проходит очень быстро, практически

менее чем за 1 мин на воздухе и в инертной атмосфере, и конечным продуктом восстановления является Pu(IV). Это можно объяснить тем, что кислород участвует в сложном механизме реакции. Так, можно предположить, что O<sub>2</sub> вступает в реакцию с первичными продуктами окисления ЭДТА плутонием(VI), давая продукты, которые могут взаимодействовать с Pu(VI) с более высокой скоростью по сравнению с исходной ЭДТА. С другой стороны, в этих условиях может существовать равновесие пары Pu(VI)/Pu(V) с кислородом, т.е. при накоплении в растворе Pu(V) кислород может его окислять. Нам представляется, что этим можно объяснить результаты, полученные в работе [4] и в настоящей работе, свидетельствующие о том, что исследуемая реакция восстановления в слабкокислых растворах не проходит до конца на воздухе.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabanova O.L., Danuschenkova M.A., Paley P.N. // Anal. Chim. Acta. 1960. Vol. 22. P. 66.
2. Кабанова О.Л. // ЖНХ. 1961. Т. 6, № 4. С. 786.
3. Cauchetier P., Guichard C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37, N 7–8. P. 1771.
4. AlMahamid I., Becraft K.A., Hakem N.L., Gatti R.C., Nitsche H. // Radiochim. Acta. 1996. Vol. 74. P. 129.
5. Шулов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 218–220.

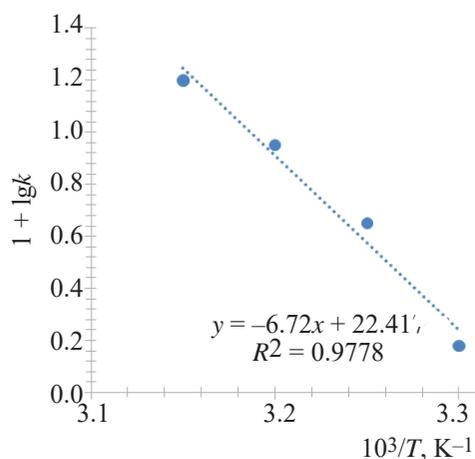


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости восстановления Pu(VI) от обратной температуры в растворах 0.1 моль/л HClO<sub>4</sub> + 0.9 моль/л LiClO<sub>4</sub>.

# ПОДХОДЫ К МАТЕМАТИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ ПЛОТНОСТИ ВОДНЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КАЖУЩЕМСЯ МОЛЬНОМ ОБЪЕМЕ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ГИДРО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

© 2020 г. Е. А. Пузиков<sup>а,\*</sup>, Б. Я. Зильберман<sup>а</sup>, И. В. Блажева<sup>а</sup>,  
Е. В. Андреева<sup>а</sup>, Н. Д. Голецкий<sup>а</sup>, А. С. Кудинов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

\* e-mail: egor\_puzikov@mail.ru

Получена 28.08.2019; после доработки 23.09.2019; принята к публикации 23.09.2019

Предложен метод расчета плотности однокомпонентных водных растворов азотной кислоты и нитратных солей, содержащихся в растворах гидрометаллургических процессов ядерного топливного цикла, с использованием кажущихся мольных объемов соли и концентрации воды. Метод позволяет рассчитать плотность растворов азотной кислоты до 17 моль/л (дигидрат  $\text{HNO}_3$ ) и солей вплоть до образования насыщенных растворов с погрешностью не выше 0.2%. При этом значения кажущихся мольных объемов линейно зависят от концентрации воды, а аппроксимированные на бесконечное разбавление значения кажущихся мольных объемов соответствуют значениям Питцера.

**Ключевые слова:** вода, азотная кислота, молярные концентрации, плотность, кажущийся молярный объем

**DOI:** 10.31857/S0033831120010049

В химико-технологических процессах ядерного топливного цикла, как правило, используются гидрометаллургические процессы экстракции и выпарки, реализуемые в азотнокислых средах, причем растворы имеют сложный солевой состав как по целевым компонентам, так и по сопутствующим элементам или вводимым высаливателям. Для проведения расчетов технологических процессов, включая их математическое моделирование, а также гидростатических расчетов оборудования необходимо знать плотности этих растворов с точностью около 1 кг/м<sup>3</sup>.

Обычные подходы к расчету плотности растворов основаны на составлении эмпирических корреляционных уравнений, связывающих в явном виде плотность раствора с концентрацией компонентов, выраженных в моль/л. Примером

такого подхода являются известные эмпирические уравнения  $\rho_{\text{U}} = 998 + 32.6X_{\text{H}} + 318X_{\text{U}}$ ,  $\rho_{\text{Pu}} = 998 + 31X_{\text{H}} + 349X_{\text{Pu}}$  для расчета плотности азотнокислых растворов с умеренной концентрацией уранилнитрата или нитрата плутония соответственно [1–3] при 25°C. Хорошо известен также подход [4], основанный на расчете кажущегося молярного объема (AMV - Apparent molar volume) соли в растворе в его привязке к молярной концентрации этой соли. Основу таких расчетов составляют справочные данные [5–8] по плотности растворов известного состава в воде в мас%, пересчитанные в молярные или молярные концентрации компонентов. При этом возникают трудности при пересчете данных для кристаллогидратов в случаях, когда растворимости даны в граммах на 100 г воды без указания, сделан ли пересчет на сухую соль.

Дополнительно использованы также литературные данные по плотности растворов лантанидов и четырехвалентных актинидов [9–12] со ссылкой на них в табл. 1 и 2.

Считается, что в этих случаях молярные объемы остаются неизменными в многокомпонентных системах, а свойства – аддитивными [13, 14] (в соот-

ветствии с правилом Здановского). Во многих случаях данные используются с поправками в виде коэффициентов активности, например по Питцеру [15]. Однако в последнем случае довольно трудно предложить метод расчета плотностей многокомпонентных растворов переменного состава, особенно при высоких концентрациях компонентов. К

**Таблица 1.** Примеры расчета плотности растворов ( $\rho$ , г/л) и молярного объема ( $V_M$ , мл/моль) нитратных солей

Соль, ссылка	Температура, °C	Концентрация соли			$\rho$ , г/л	Концентрация H <sub>2</sub> O		Объем соли, мл	$V_M$ , мл/моль	Оптимизационный расчет			
		мас%	г/л	моль/л		г/л	моль/л			По $V_M$		По $\rho$	
										$V_M$	$\rho$	$V_M$	$\rho$
HNO <sub>3</sub> [5, 65, 6]	20	1	10.04	0.16	1003.6	993.6	55.2	4.65	29.2	28.8	1003.7	28.9	1003.6
		4	40.8	0.65	1020.1	979.3	54.4	18.9	29.2	29.0	1020.2	29.1	1020.2
		6	61.87	0.98	1031.2	969.3	53.9	28.9	29.5	29.2	1031.5	29.2	1031.5
		17	186.4	2.96	1096.4	910.0	50.6	88.4	29.9	29.9	1096.2	30.0	1096.1
		27	313.2	4.97	1160.0	846.8	47.0	151.7	30.5	30.8	1158.7	30.8	1158.5
		36	439.4	6.97	1220.5	781.1	43.4	217.5	31.2	31.6	1217.3	31.7	1217.0
		45	575.2	9.13	1278.3	703.1	39.1	295.6	32.4	32.7	1275.6	32.7	1275.3
		49	639.0	10.14	1304.0	665.0	36.9	333.8	32.9	33.2	1301.2	33.2	1300.9
		53	703.7	11.17	1327.8	624.1	34.7	374.8	33.6	33.7	1325.9	33.8	1325.5
		56	756.0	12.00	1346	590.0	32.8	408.9	34.1	34.2	1344.8	34.2	1344.4
		60	820.0	13.02	1366.7	546.7	30.4	452.3	34.8	34.7	1366.7	34.8	1366.3
		68	955.3	15.16	1404.8	449.5	25.0	549.7	36.3	36.0	1408.1	36.1	1407.6
		75	1075.0	17.06	1433.7	358.7	19.9	640.7	37.5	37.2	1439.0	37.3	1438.4
		82	1196.0	18.98	1458.9	262.9	14.6	736.6	38.8	38.5	1464.6	38.5	1463.9
		86	1266.0	20.10	1471.6	205.6	11.4	794.0	39.5	39.3	1476.6	39.3	1476.0
		93	1385.0	21.98	1489.2	104.2	5.8	895.6	40.7	40.6	1492.2	40.6	1491.4
		97	1452.0	23.05	1497.4	45.4	2.5	954.5	41.4	41.4	1498.2	41.4	1497.4
100	1513.0	24.02	1512.9	0.0	0.0	1000.0	41.6	42.0	1504.8	42.0	1504.0		
LiNO <sub>3</sub> [5, 65, 6]	20	1	10.0	0.15	1004.1	994.1	55.23	4.18	28.7	29.1	1004.0	29.5	1003.9
		2	20.2	0.29	1010.0	989.8	54.99	8.44	28.8	29.2	1009.9	29.6	1009.8
		4	40.9	0.59	1022.0	981.1	54.51	17.14	28.9	29.2	1021.8	29.6	1021.6
		6	61.9	0.90	1034.0	969.2	54.01	26.14	29.1	29.3	1033.8	29.6	1033.5
		8	83.7	1.21	1046.5	962.8	53.49	35.51	29.2	29.4	1046.3	29.7	1045.9
		10	105.9	1.53	1059.0	953.1	52.95	45.21	29.4	29.5	1058.9	29.8	1058.5
		12	128.6	1.86	1071.8	943.2	52.40	55.14	29.6	29.5	1071.8	29.8	1071.3
		14	151.9	2.20	1084.8	932.9	51.83	65.42	29.7	29.6	1085.0	29.9	1084.4
		16	175.7	2.55	1098.1	922.4	51.24	75.96	29.8	29.7	1098.4	29.9	1097.8
		18	200.1	2.90	1111.6	911.5	50.64	86.87	29.9	29.8	1112.0	30.0	1111.5
		20	225.1	3.26	1125.4	900.3	50.02	98.08	30.0	29.9	1125.9	30.0	1125.4
		22	250.7	3.63	1139.5	888.8	49.38	109.6	30.1	30.0	1140.1	30.1	1139.7
		26	303.8	4.40	1168.5	864.8	48.04	133.8	30.4	30.2	1169.4	30.2	1169.1
		30	359.6	5.21	1198.8	839.2	46.62	159.4	30.6	30.4	1199.8	30.4	1199.7
35	433.7	6.29	1239.2	805.5	44.75	193.1	30.7	30.6	1239.6	30.5	1240.1		
40	513.5	7.44	1283.7	770.2	42.79	228.4	30.7	30.9	1281.9	30.7	1283.2		
42	546.6	7.93	1301.5	754.9	41.94	243.8	30.8	31.0	1299.3	30.8	1300.9		

Таблица 1. (продолжение)

Соль, ссылка	Температура, °C	Концентрация соли			ρ, г/л	Концентрация Н <sub>2</sub> O		Объем соли, мл	V <sub>M</sub> , мл/моль	Оптимизационный расчет			
		мас%	г/л	моль/л		г/л	моль/л			По V <sub>M</sub>		По ρ	
										V <sub>M</sub>	ρ	V <sub>M</sub>	ρ
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [5, 65, 6]	20	1.0	10.1	0.047	1006.5	996.4	55.36	1.77	37.4	47.0	1006.0	48.2	1006.0
		2.0	20.3	0.10	1014.4	994.1	55.23	4.10	43.0	47.3	1014.0	48.4	1013.9
		4.0	41.2	0.19	1030.5	989.3	54.96	8.94	46.2	47.7	1030.2	48.8	1030.0
		6.0	62.8	0.29	1046.9	984.1	54.67	14.14	47.9	48.3	1046.8	49.3	1046.5
		8.0	85.1	0.40	1063.8	978.7	54.37	19.54	48.9	48.8	1063.8	49.7	1063.5
		10.0	108.1	0.51	1081.1	973.0	54.06	25.26	49.8	49.4	1081.3	50.2	1080.9
		12.0	131.9	0.62	1098.9	967.0	53.72	31.22	50.4	50.0	1099.2	50.7	1098.7
		14.0	156.4	0.73	1117.1	960.7	53.37	37.56	51.2	50.6	1117.5	51.2	1117.1
		16.0	181.7	0.85	1135.7	954.0	53.00	44.29	51.9	51.3	1136.3	51.8	1135.8
		18.0	207.9	0.98	1154.9	947.0	52.61	51.27	52.5	52.0	1155.5	52.3	1155.1
		20.0	234.9	1.10	1174.5	939.6	52.20	58.71	53.2	52.7	1175.1	53.0	1174.8
		24.0	291.7	1.37	1215.3	923.6	51.31	74.71	54.6	54.3	1215.6	54.3	1215.7
		28.0	352.3	1.65	1258.2	905.9	50.33	92.46	55.9	56.1	1257.9	55.8	1258.4
		30.0	384.2	1.80	1280.5	896.4	49.80	102.0	56.6	57.0	1279.7	56.6	1280.5
		32.0	417.2	1.96	1303.6	886.4	49.25	112.0	57.2	58.0	1301.9	57.4	1303.2
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [66] + эксперимент	25	9.0	96.5	0.24	1077.2	979.5	54.40	16.40	66.9	70.2	1076.4	69.2	1076.7
		16.5	189.6	0.48	1152.3	962.7	53.50	34.40	71.5	70.7	1152.7	69.8	1153.1
		22.8	279.7	0.71	1226.1	946.5	52.60	50.70	71.4	71.2	1226.3	70.4	1226.8
		28.3	366.7	0.93	1297.4	930.7	51.70	66.50	71.5	71.6	1297.2	71.0	1297.8
		33.0	450.8	1.14	1366.0	915.2	50.80	82.00	71.7	72.0	1365.6	71.5	1366.2
		37.1	532.0	1.35	1432.1	900.1	50.00	97.20	72.0	72.5	1431.4	72.1	1431.9
		40.8	610.4	1.55	1495.6	885.2	49.20	112.10	72.4	72.9	1494.8	72.6	1495.2
		44.1	686.0	1.74	1556.5	870.5	48.40	126.90	72.9	73.3	1555.8	73.2	1555.9
		47.0	758.8	1.93	1614.8	856.0	47.60	141.40	73.4	73.7	1614.4	73.7	1614.3
		49.6	829.0	2.10	1670.6	841.6	46.80	155.90	74.1	74.1	1670.6	74.2	1670.3
		52.0	896.4	2.28	1723.8	827.3	46.00	170.20	74.8	74.5	1724.5	74.7	1723.9
		54.2	961.2	2.44	1774.4	813.2	45.20	184.40	75.6	74.8	1776.2	75.3	1775.1
		78.0	1923	4.90	2510.0	587.0	32.60	411.00	84.2	81.1	2525.3	83.5	2513.5

тому же такой подход представляется нам некорректным, так как неидеальность системы заключена в самом понятии кажущегося мольного объема, когда воду считают как бы идеальной и несжимаемой. На необходимость учета концентрации воды или, возможно, ее активности при расчете плотности высококонцентрированных растворов обращено внимание в работах [13, 16].

Данная работа является первым этапом в поиске возможности расчета плотности раствора исходя из кажущегося мольного объема компонентов как функции молярной концентрации воды в многокомпонентной системе при учтенной температуре.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении расчетов использовали упомянутые выше литературные экспериментальные данные, ссылки на которые даны в сводных таблицах. При наличии противоречий использовали более поздние данные, а «кочующая по справочникам» [5–7] плотность тригидрата нитрата магния Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 1460 г/м<sup>3</sup> исправлена на 1640 г/м<sup>3</sup> как явная опечатка, легко выявляемая при сопоставлении мольных объемов солей в растворах нитратов кальция, меди, никеля и цинка.

Концентрационные зависимости плотности водных растворов уранилнитрата и нитрата алю-

Таблица 2. Сводная таблица молярных объемов нитратов металлов и коэффициентов уравнения  $V_i = V_0 + a(C^0_{H_2O} - C_{H_2O})$  при 20–25°C

катиона +z	Вещество	Гидрат $n(H_2O)$	Молекулярная масса, г/моль	$T, ^\circ C$	Связка для p	Вещество		Насыщенный раствор						Параметры уравнения			$V_M^0$ [15]					
						$\rho$	$V_M, \text{мл/моль}$	$m^3, \text{г/кг } H_2O$	$C, \text{моль/л}$	$H_2O, \text{моль/л}$	$\rho$		$V_M, \text{мл/моль}$		оптимизация по $V_0$	оптимизация по $\rho$						
1	HNO <sub>3</sub>	0	63	20	5.6	1513	41.6	-	24.0	-	эксперимент	рассчет	1513	1416	36.6	36.4	$V_{01}$	$V_{02}$	$a_1$	$a_2$		
		1.5	99	20		1413	36.5	1749	15.6	23.9				1413								
	LiNO <sub>3</sub> NaNO <sub>3</sub> KNO <sub>3</sub> RbNO <sub>3</sub> CsNO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> AgNO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	117	20			1331	33.6	1174	11.4	33.3			1331	1330	34.2	33.9	28.6	28.7	0.24	0.24	
		3	69	20	5.6		2380	29.0	728	7.93	41.8			1301	1301	30.8	30.8	29.1	29.5	0.14	0.10	
		0	85	20	5.6		2257	37.7	916	7.8	40.3			1389	1386	34.9	35.3	29.3	29.5	0.40	0.37	
		0	101	20	5.6		2109	48.4	360	2.8	49.1			1162	1162	41.7	41.9	38.4	38.7	0.55	0.47	
		0	147	20	5.6		3112	47.4	535	4.0	44.4			1389	1385	49.7	50.6	43.2	43.5	0.67	0.57	
		0	195	20	5.6		3685	52.9	230	1.32	51.5			1182	1184	54.7	52.9	50.9	50.6	0.49	0.70	
		0	80	20	5.6		1725	46.4	1900	10.9	24.4			1311	1307	51.4	51.8	47.7	48.2	0.13	0.10	
		0	170	20	5.6		4352	39	2225	6.8	42.2			1910	1893	35.2	37.8	28.2	29.9	0.72	0.40	
		0	18	20	5.6		998	18														
		0	148	20	5.6		2300	64.5														
		6	256	20	5.6		1640 <sup>a</sup>	48.3	733	3.8	45.4			1383	1370	47.4	50.7	38.8	39.1	1.19	1.09	
		0	164	18	5.6		2504	65.5														
4	236	20	5.6		1896																	
0	212	20	5.6		3000	70.5																
0	261	20	5.6		3240	80.7																
6	183	18	5.6		2050 <sup>a</sup>	33.8	1000	0.42	54.3			1086	1086	50.1	51.1	43.8	46.1	6.27	3.68			
0	188	20	5.6		3050	61.5																
3	242	20	5.6		2320 <sup>a</sup>	50.1																
6	296	20	5.6		2074 <sup>a</sup>	34.5	1247	6.0	36.8			1790	1790	55.8	56.4	32.6	33.2	1.28	1.22			
6	189	20	5.6		2067	91.4						1706	1688	50.1	52.4	35.2	36.6	1.22	1.03			
0	236	18	5.6		3600	65.7	1280	4.6	41.4													
4	308	20	5.6		2450	53.9	3270	4.6	39.7			1814	1817	61.1	60.4	42.5	43.1	1.23	1.10			
	331	18	6.0		4530	73.1	520	1.5	50.9			1400	1399	56.4	57.4	44.2	45.7	3.16	2.77			

Таблица 2. (продолжение)

z	Катиона	Вещество	Гидрат (H <sub>2</sub> O)	Молекулярная масса, г/моль	T, °C	Ссылка для ρ	Вещество		Насыщенный раствор				Параметры уравнения оптимизации		V <sub>M</sub> <sup>0</sup> [15]
							ρ	V <sub>M</sub> , мл/моль	С, моль/л	H <sub>2</sub> O, моль/л	ρ	V <sub>M</sub> , мл/моль	оптимизация по V <sub>0</sub>	оптимизация по ρ	
3	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1890	113	739	47.0	эксперимент	расчет	расчет	эксперимент	расчет	V <sub>01</sub>	a <sub>1</sub>	V <sub>02</sub>	a <sub>2</sub>	
		1720	56	810	46	1379	1480	1473	60.6	60.7	46.8	1.80	48.1	1.50	
		1850	54.2	810	46	1480	1473	1473	62.0	64.8	48.7	1.90	49.8	1.59	
		1680 <sup>a</sup>	100	825	45.4	1495	1495	1490	65.9	65.5	56.3	1.06	57.3	1.08	
		1810	61	825	45.4	1495	1495	1490	65.9	65.5	56.3	1.06	57.3	1.08	
		2682 <sup>a</sup>	76.4	1416	39.6	1745	1745	1770	86.7	90.6	50.5	3.94	51.8	2.84	
3	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2347	—	1134	40.4	эксперимент	расчет	расчет	эксперимент	расчет	V <sub>01</sub>	a <sub>1</sub>	V <sub>02</sub>	a <sub>2</sub>	
		2375	—	1450	3.12	1782	1782	1763	85.3	93.1	55.1	3.0	55.5	2.50	
		—	114	1236	2.6	1915	1915	1940	121.5	113.7	97.0	0.90	97.0	0.980	
		2800	92	1907	2.6	1915	1915	1940	121.5	113.7	97.0	0.90	97.0	0.980	
4	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3350	99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		2930	99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		2742	75	1190	4.9	2510	2510	2514	84.2	83.5	69.8	0.50	68.6	0.66	
2(VI)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2742	75	1190	4.9	2510	2510	2514	84.2	83.5	69.8	0.50	68.6	0.66	
		2742	75	1190	4.9	2510	2510	2514	84.2	83.5	69.8	0.50	68.6	0.66	

а В расчете на сухую соль.

миния были проверены экспериментально при различных температурах классическим методом с использованием калиброванных пикнометров и солей, состав которых был проверен весовым методом путем аммиачного осаждения и прокаливания осадка.

**Расчет мольного объема и плотности соли в однокомпонентных изотермических водных растворах.** Расчет плотности по предлагаемому методу базируется на изложенном выше представлении о характерности кажущегося мольного объема простого соединения известного состава в относительно широком диапазоне составов раствора, но в привязке к молярной концентрации воды при данной температуре. Это формально описывается системой уравнений

$$\rho = m_{\text{H}_2\text{O}} + \sum m_i = V_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \sum C_i M_i, \quad (1)$$

где  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  – масса воды в 1 литре раствора,  $m_i$  – масса  $i$ -го компонента в 1 л раствора,  $C_i$  – число молей  $i$ -компонента в растворе,  $M_i$  – его молярная масса. Объем воды в растворе может быть рассчитан как

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 - \sum C_i V_i, \quad (2),$$

где  $V_i$  – кажущийся мольный объем  $i$ -го компонента в растворе. Таким образом, зная мольные объемы компонентов, можно рассчитать плотность по уравнению

$$\rho = (1000 - \sum C_i V_i) \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \sum C_i M_i, \quad (3)$$

пользуясь методом итераций.

Некоторую неопределенность вносит аппроксимация данных по величине начального мольного объема соли ( $V_M^0$ ) в области сильноразбавленных растворов, поскольку данные по сравнению плотности растворов и воды в области сильного разбавления неизбежно содержат большую систематическую ошибку, в том числе даже при точности измерений плотности 0.1% (или же 1 г/л), вследствие отклонения температуры от заявленной более 0.2°C. При этом возможны различные подходы к аппроксимации данных в области разбавленных растворов [14]. Мы предпочли опираться на значения плотности при концентрации компонента более 0.5 моль/л, а значение  $V_M^0$  определять методом экстраполяции на молярную концентрацию чистой воды при данной температуре по уравнению

$$V_M = V_M^0 + a(C_{\text{H}_2\text{O}}^0 - C_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (4)$$

где  $V_M^0$  – мольный объем соли в бесконечно разбавленном растворе,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  – концентрация воды в

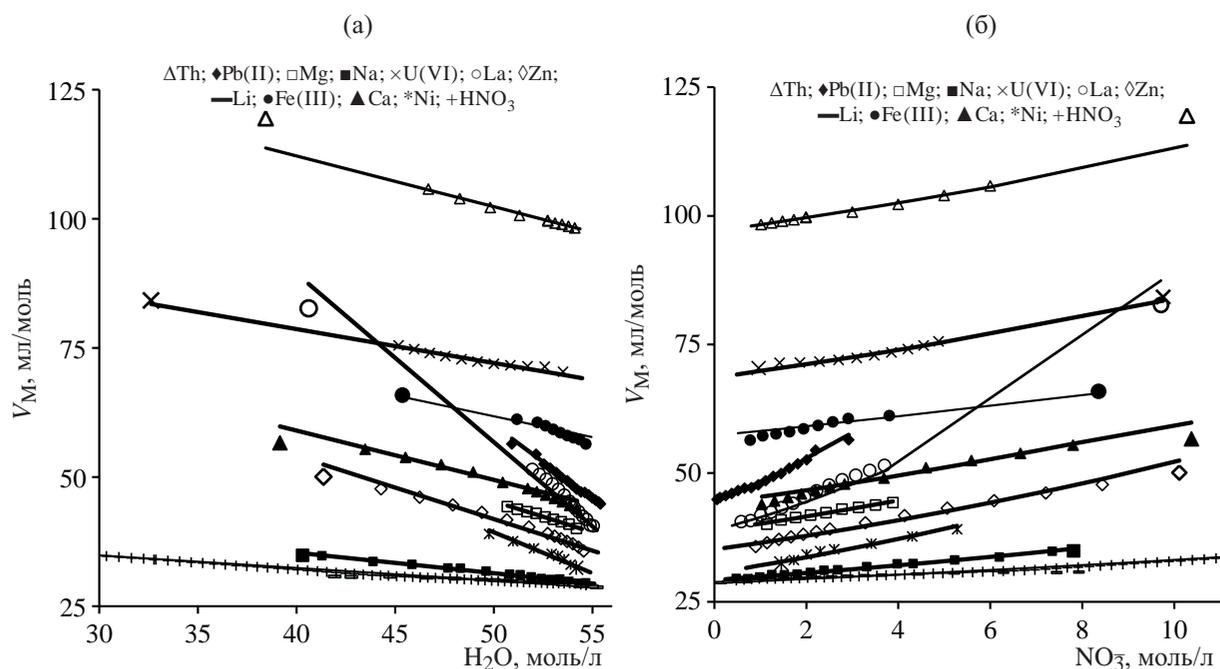


Рис. 1. Зависимости мольного объема от концентрации воды (а) и нитрат-иона соли (б). Линии – расчет, точки – литературные экспериментальные данные (собственные данные для уранилнитрата). Крупные значки с выделенным контуром – данные для насыщенных растворов.

растворе при данной температуре,  $a$  – коэффициент пропорциональности. Значения параметра  $a$  подбирали с помощью оптимизационного пакета Solver («Поиск решения») в программе MS Excel.

При этом были рассмотрены два подхода к линейной аппроксимации, в которых в качестве критерия оптимизации выбрана либо погрешность определения мольного объема соли, либо погрешность плотности раствора (табл. 1). С учетом конечного прикладного характера задачи (расчет плотности) более точный результат по всей кривой дает оптимизация по плотности, тогда как в области низких ее значений ошибка расчета по любому из вариантов остается в пределах точности экспериментальных данных (то есть 0.1%). Однако в таком случае появляется небольшая область с постоянным значением мольного объема, что, возможно, реально соответствует понятию «бесконечно разбавленный раствор». Следует также отметить, что предлагаемый результат расчета мольного объема простых солей в большинстве случаев достаточно близок к расчетам Питцера [15]. Причины расхождения для нитратов никеля и свинца неясны, поскольку база указана одинаковой [5, 6].

**Результаты расчета мольного объема и плотности соли в однокомпонентных водных растворах нитратов при температуре 20–25°C.** Были проведены расчеты для двухкомпонентных систем, а именно водных растворов нитратов типичных одно-, двух- и трехвалентных элементов с разной атомной массой (точнее - для элементов, образующих в растворе одно-, двух- или трехзарядные катионы, при этом шестивалентный уран существует в виде двухзарядного катиона уранила). Все эти нитраты существуют в твердом состоянии в виде сухих солей или кристаллогидратов. Из четырехвалентных элементов рассмотрен только нитрат тория, поскольку другие такие элементы легко гидролизуются и выпадают в осадок в виде гидроксидов, так что в водном растворе без избытка азотной кислоты они не существуют. Поэтому такие нитраты будут рассмотрены позже при анализе соответствующих трехкомпонентных систем. Образцы расчета на примерах нитратов лития, алюминия и уранила даны в табл. 1. Графическое отображение таких расчетов дано на рис. 1 и 2, сводные показатели - в табл. 2.

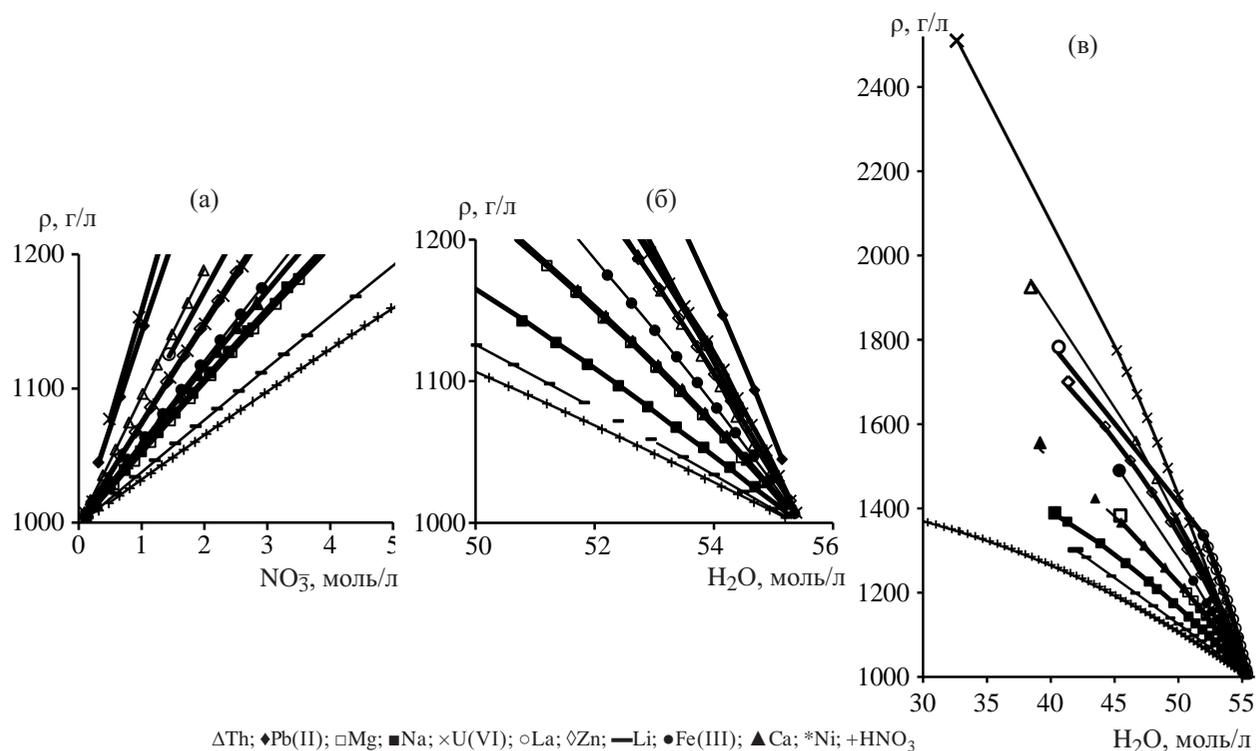


Рис. 2. Зависимости плотности от концентрации соли (а) и воды (б, в) в различном масштабе.

Расчеты охватывают область составов от разбавленных растворов вплоть до полного насыщения, причем все насыщенные солевые растворы содержат не менее половинного количества воды по сравнению с чистой водой. Крайние точки помечены на рис. 1 увеличенными обведенными значками. Они демонстрируют, что система уравнений (1)–(4) при температуре 20°C справедлива во всем диапазоне составов вплоть до насыщенных растворов (табл. 2).

Несколько хуже результат для азотной кислоты, где в области концентраций 7–10 и выше 15.6 моль/л точность снижается до 0.2%. Следует отметить, что линия зависимости мольного объема нитрата лития от концентрации воды (рис. 1а) полностью сливается с таковой для азотной кислоты.

Более тщательный анализ показывает, что имеется две области линейной зависимости кажущегося мольного объема азотной кислоты от концентрации воды (рис. 2б), пересекающиеся при концентрации воды около 47 моль/л  $H_2O$ , что соответствует  $\sim 5$  моль/л  $HNO_3$ .

В низкокислотной области коэффициенты уравнения (4)  $V_0$  и  $a$  равны соответственно 29.1

и 0.168, а в диапазоне 46–18 моль/л  $H_2O$  (5–18 моль/л  $HNO_3$ )  $V_0 = 27.9$  и  $a = 0.271$ . Излом на этих зависимостях ассоциируется с выявленным нами [17] переходом от постоянного коэффициента распределения азотной кислоты между жидкостью и паром от концентрации азотной кислоты к его квадратичной зависимости при кипении при 100 кПа.

Выше 18 моль/л  $HNO_3$  (моногидрат азотной кислоты) расчетные значения мольного объема и плотности оказываются выше фактических вследствие коренного изменения свойств системы, которая превращается в раствор воды в азотной кислоте.

Линейная зависимость мольного объема соли от концентрации воды коррелирует с линейной зависимостью плотности раствора от концентрации воды лишь на начальном этапе. При приближении к области насыщенных растворов кривые плотности для кристаллогидратов (а также для азотной кислоты) в той или иной мере самопроизвольно искривляются при сохранении точности расчета.

В табл. 2 для сравнения приведены также кажущиеся мольные объемы сухих солей и таковые в кристаллогидратах. Однако экспериментальные

данные для обезвоженных кристаллогидратов известны лишь для небольшого числа солей (в частности, нитраты магния, кальция, алюминия, меди и кадмия). Они приведены для сравнения при оценке эффекта гидратации, рассматриваемого ниже в плане изменения кажущегося мольного объема. При этом коэффициенты концентрационных зависимостей к уравнению (4) даны в привязке к наиболее гидратированной соли, в равновесии с которой находится насыщенный водный раствор.

Выбор концентрации воды вместо концентрации растворенного вещества в качестве аргумента функции для расчета мольного объема обусловлен не только линеаризацией зависимостей в указанных координатах, но как основа для расчета плотности многокомпонентных систем, так как концентрация воды в них может быть выбрана в качестве обобщенного параметра для расчета плотности через мольные объемы компонентов с последующим проведением итераций.

Данный вопрос нуждается в более глубокой проработке. Для этого необходимо провести обработку литературных данных для многокомпонентных систем, включая системы с солями компонентов, не являющихся делящимися нуклидами и продуктами их деления, с последующей наработкой необходимой экспериментальной базы данных.

При этом, как указывалось выше, представляется ошибочным относить кажущийся мольный объем вещества в водном растворе к его активности, поскольку в этом случае неидеальность системы как бы учитывается дважды, поскольку само понятие кажущегося мольного объема учитывает влияние гидратации вещества.

В дальнейшем предполагается распространить метод на расчет плотности многокомпонентных растворов.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reactor Handbook. Fuel Reprocessing / Eds. S. M. Stoller, R. B. Richards. New York: Interscience, 1961. 2nd ed. Vol. 2. P. 107.
2. Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями / Под ред. А.М. Розена. М.: Атомиздат, 1976. Т. 1. С. 407.
3. Maimoni A. Density and Radiolytic Decomposition of Plutonium Nitrate Solutions: Report UCRL-52727. Livermore (USA): Lawrence Livermore Laboratory, 1979. P. 20.
4. Hakin A.H., Lui J., Erickson K. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2005. Vol. 37, N 2. P. 153.
5. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1965. 2-е изд. Т. 3. С. 496.
6. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry, and Technology. Section 2: Physical and Chemical Data / Eds C.J. West, C. Hull. New York: McGraw-Hill, 1933. P. 2.99–2.109.
7. Sohnel O., Novotný P. Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances. Amsterdam: Elsevier, 1985. 335 p.
8. Проценко П.И., Разумовская О.Н., Брыкова Н.А. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. Л.: Химия, 1971. 272 с.
9. Hu Y.-F., Jin Ch.-W., Ling Sh., Zhang J.-Zh. // J. Chem. Eng. Data. 2011. Vol. 56, N 3. P. 472.
10. Min D.K., Choi B.H., Ro S.G. et al. // J. Radiat. Protect. 1986. Vol. 11, N 1. P. 22.
11. Apelblat A., Azoulay D., Sahar A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1973. Vol. 69, N 1. P. 1618.
12. Charrin N., Moisy Ph., Blanc P. // Radiochim. Acta. 2000. Vol. 88, N 8. P. 445.
13. Leclaire N., Anno J., Courtois G. et al. // Nucl. Technol. 2003. Vol. 144, N 3. P. 303.
14. Kodejs Z., Pacak P. // Chem. Papers. 1986. Vol. 40, N 4. P. 523.
15. Krumgalz B.S., Pogorelsky R., Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. Vol. 25, N 2. P. 663.
16. Leclaire N., Anno J., Courtois G. et al. // Proc. 7th Int. Conf. on Nuclear Critical Safety Tokai-mura: JAERI, Oct. 20–24, 2003. Vol. I. P. 37.
17. Зильберман Б.Я., Макарычев-Михайлов М.Н., Рябков Д.В. и др. // Хим. технология. 2009. N 12. С. 755.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РЗЭ И ТПЭ ИЗ СЛАБОКИСЛОГО РАФИНАТА ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННЫХ ТВЭЛОВ СМЕСЬЮ ХДК И Д2ЭГФК В ПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

© 2020 г. Д. Н. Шишкин<sup>а,\*</sup>, Н. К. Петрова<sup>а</sup>, Н. Д. Голецкий<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

\*e-mail: dn.shishkin@mail.ru

Получена 10.01.2019, после доработки 16.10.2019, принята к публикации 23.10.2019

Проведены лабораторные исследования по экстракции редкоземельных элементов и америция с использованием синергетной смеси хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) и ди-2-этилгексил фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Они показали, что такой экстрагент эффективно извлекает ТПЭ и РЗЭ из азотнокислого раствора ВАО и позволяет выделить америций в отдельную фракцию с хорошей очисткой от РЗЭ. Предложенная схема экстракционного процесса выделения ТПЭ имеет ряд преимуществ перед схемами, принятыми ранее для проверки.

**Ключевые слова:** экстракция, РЗЭ, ТПЭ, хлорированный дикарболлид кобальта, Д2ЭГФК

**DOI:** 10.31857/S0033831120010050

Функционирование реакторной установки (РУ) БРЕСТ ОД-300 предполагает переработку облученного нитридного топлива с выделением из него урана, плутония, нептуния, америция и кюрия. Первые 4 из вышеуказанных элементов должны быть очищены от продуктов деления ( $K_{оч} > 10^6$ ) и направлены на фабрикацию твэлов. Кюрий выделяется в отдельную фракцию и подлежит длительному хранению до распада в изотопы плутония.

Предполагается проводить переработку облученного нитридного топлива по так называемому РН (пирохимическому + гидрометаллургическому) процессу. [1]. В этом процессе сначала происходит выделение урана и плутония из расплава хлоридов калия и лития, а затем в гидрометаллургической части доочищаются уран и плутоний и выделяются нептуний и трансплутониевые элементы.

В Радиевом институте разработана технология переработки облученного топлива, позволяющая получить уран, плутоний и нептуний с достаточной очисткой от продуктов деления. При этом из раствора топлива выделяются основные количе-

ства циркония и технеция, что существенно облегчает последующую переработку рафината с целью выделения америция и кюрия. Еще одним преимуществом такой технологии является получение слабокислого рафината, содержащего менее 0.7 моль/л азотной кислоты [2–4]. Такая кислотность рафината позволяет использовать для его переработки технологию с ХДК, отличающуюся чрезвычайно высокой устойчивостью экстрагента к радиационному воздействию и проверенной на реальных ВАО, на промышленной экстракционной установке ПО «Маяк» [5].

Недостатком технологии переработки ВАО с ХДК является трудность достижения хорошей очистки америция и кюрия от европия, гадолиния и иттрия из-за относительно небольших степеней разделения америция и вышеуказанных РЗЭ в условиях селективной реэкстракции ТПЭ раствором комплексона.

В настоящей работе изучена экстракция целевых и примесных элементов в экстрагент ХДК и Д2ЭГФК в полярном растворителе с целью опре-

**Таблица 1.** Влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  в исходной водной фазе на распределение элементов. Органическая фаза: 0.15 моль/л ХДК и 0.5 моль/л Д2ЭГФК в МНБТФ

$\text{NaNO}_3$ , моль/л	$\text{HNO}_3$ , моль/л	Коэффициенты распределения								
		$^{137}\text{Cs}$	$^{241}\text{Am}$	$^{154}\text{Eu}$	Zr	U	Mo	Cr	Sr	Fe
0.0	0.5	24	4.7	13	>500	>100	35	0.01	0.1	3
0.1	0.4	44	11	29	>500	>100	50	0.02	0.1	8
0.2	0.3	50	29	71	>500	>100	50	0.01	0.1	80
0.3	0.2	65	100	330	>500	>100	50	0.03	0.2	180
0.4	0.1	80	>500	>500	>500	>100	10	0.03	0.2	>500
0.5	0.01	80	>500	>500	>500	>100	15	0.05	0.3	>500

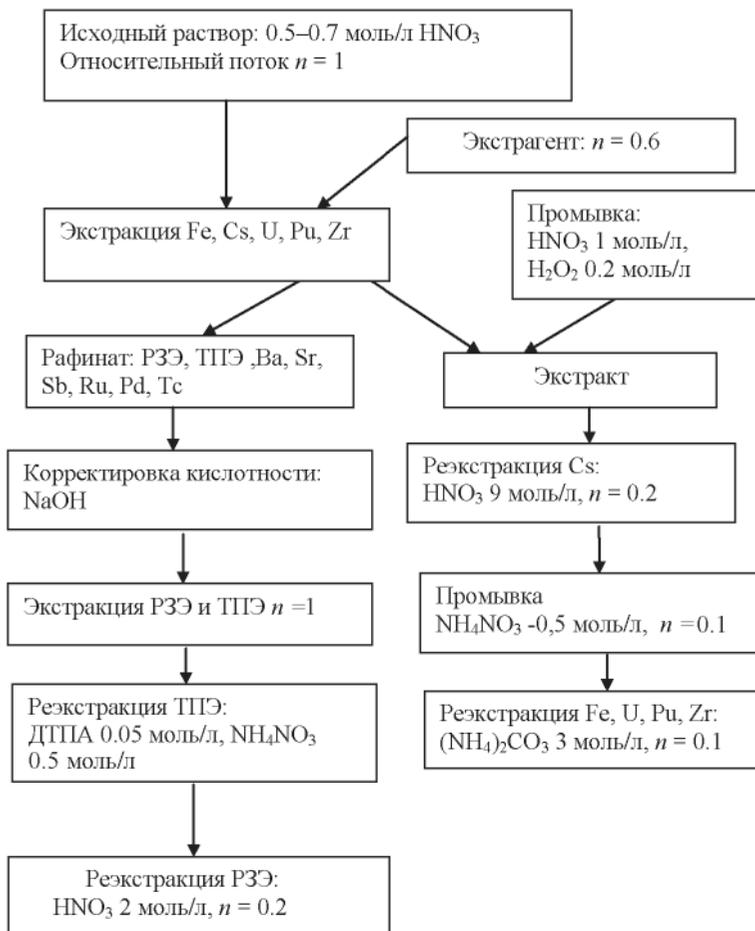
деления возможности создания перспективной схемы выделения ТПЭ из ВАО, имеющей преимущества перед экстракционной технологией с ХДК и схемами, разрабатываемыми для выделения фракции ТПЭ из рафината переработки уран-америциевых твэлов РУ БРЕСТ ОД-300.

Синергетический эффект при экстракции лантаноидов смесью ХДК и Д2ЭГФК из растворов

азотной кислоты был показан нами в предыдущем исследовании [6].

В качестве растворителей были использованы *мета*-нитробензатрифторид (МНБТФ), а также перспективная, на наш взгляд, смесь *орто*-нитротолуола (ОНТ) и ГХБД. Эти растворители более дешевы и доступны, чем МНБТФ, и, по-видимому, менее коррозионно-агрессивны в ряде опера-

Вариант схемы выделения ТПЭ из слабокислого рафината переработки уран-америциевых твэлов.



**Таблица 2.** Влияние концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и трилона Б в исходной водной фазе на распределения элементов. Органическая фаза: 0.15 моль/л ХДК и 0.45 моль/л Д2ЭГФК в ОНТ

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ моль/л	Трилон Б, моль/л	Коэффициенты распределения								
		$^{137}\text{Cs}$	$^{241}\text{Am}$	$^{154}\text{Eu}$	Zr	U	Mo	Th	Cr	Fe
2.0	0.000	0.44	<0.01	0.02	0.05	<0.1	0.05	0.07		
2.5	0.000	0.34	<0.01	0.02	0.05	<0.1	0.05	0.12		
3.0	0.000	0.3	<0.01	0.02	0.05	<0.1	0.05	0.12		
3.0	0.028	0.3	<0.01	0.02	0.02	<0.1	0.03	0.03	0.1	<0.01
3.0	0.056	0.3	<0.01	0.02	0.02	<0.1	0.06	0.02	0.1	<0.01
3.0	0.084	0.3	<0.01	0.02	0.03	<0.1	0.07	0.01	0.1	<0.01

ций обращения с рафинатом (например, при его упаривании). ОНТ практически не отличается от МНБТФ по растворимости в растворах  $\text{HNO}_3$  и имеет достаточно высокую температуру вспышки ( $96^\circ\text{C}$ ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические реагенты подвергали дополнительной очистке от примесей: Д2ЭГФК очищали комбинацией двух методов [7, 8]. МНБТФ, ГХБД и ОНТ предварительно промывали растворами  $\text{NaOH}$  и  $\text{HNO}_3$ . ХДК дополнительной очистке не подвергали. Для перевода ХДК из формы цезиевой соли в форму кислоты раствор цезиевой соли ХДК в полярном растворителе контактировали 8 раз со свежими порциями 8 моль/л  $\text{HNO}_3$  и 1 раз с раствором 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  ( $\text{O} : \text{B} = 1$ ). Содержание стабильных элементов в водной фазе определяли методом ИСП-АЭС на приборе IRIS. Содержание альфа-излучающих нуклидов (изотопы Am) исследовалось альфа-радиометрически и альфа-спектрометрически на альфа-спектрометре фирмы Canberra. Гамма-спектрометрическое исследование проводили в отношении основных гамма-излучающих компонентов ОЯТ ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ) с применением гамма-спектрометра фирмы Canberra с охлаждаемым детектором. Концентрацию элементов в органической фазе определяли теми же методами. Технеций определяли фотометрически по светопоглощению комплекса с тиомочевинной на спектрофотометре 2802s фирмы Unicо [9]. Стабильные элементы (железо, уран, цирконий и др.) перед анализом методом ИСП-АЭС предварительно реэкстрагировали из органической фазы раствором карбоната аммония с трилоном Б ( $\text{O} : \text{B} = 1 : 5$ ). Опыты проводи-

ли в мерных пробирках при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  и длительности контакта фаз 5 мин. В качестве радиоактивных меток использовали разбавленный водой рафинат Пурекс-процесса переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 50–60 ГВт·сут/т. Аликвоты отбирали на анализ после центрифугирования. Коэффициенты распределения элементов  $D$  определяли как отношение концентрации элемента в органической фазе к его концентрации в водной фазе. Степень разделения элементов ( $\beta$ ) определяли как отношение их коэффициентов распределения  $\beta_{1/2} = D_1/D_2$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены коэффициенты распределения ( $D$ ) микроколичеств основных элементов, присутствующих в слабокислом рафинате, в зависимости от содержания в исходной водной фазе азотной кислоты и нитрата натрия.

Как следует из результатов, представленных в таблице, экстрагент ХДК и Д2ЭГФК в МНБТФ эффективно извлекает из 0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$  америций и европий. Вместе с ними в экстракт переходят Cs, Zr, U, Mo и Fe. Стронций и хром остаются в рафинате. Также наши исследования показали, что в водной фазе остаются изотопы Ru, Sb, Tc и Pd ( $D \ll 0.1$ ), и их коэффициенты распределения практически не изменяются при уменьшении кислотности раствора. Коэффициент распределения кюрия в 1.1–1.3 раза меньше коэффициента распределения америция, и он также извлекается в экстракт. Нейтрализация исходного раствора натриевой щелочью приводит к увеличению коэффициентов распределения экстрагируемых элементов (кроме Mo), что может быть использовано для повышения степени извлечения ТПЭ.

**Таблица 3.** Влияние концентрации ДТПА в исходной водной фазе на распределение РЗЭ и Am. Органическая фаза: 0.12 моль/л ХДК и 0.5 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1), водная фаза: мочевины 1.67 моль/л,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1.5 моль/л,  $\text{pH}_{\text{равн}}$  1.9–2.2

$\text{Na}_5\text{ДТПА}$ , моль/л	Коэффициенты распределения								
	La	$^{241}\text{Am}$	$^{154}\text{Eu}$	Tb	Pr	Nd	Sm	Er	Y
0.038	32	0.06	0.63	0.65	1.3	1	0.7	0.6	1.0
0.050	22	0.04	0.62	0.65	0.71	0.5	0.48	0.5	0.7
0.063	15	0.03	0.21	0.65	0.5	0.4	0.55	0.5	0.5
0.075	7	0.03	0.12	0.6	0.3	0.22	0.52	0.5	0.35
0.088	5	0.01	0.11	0.7	0.22	0.18	0.54	0.5	0.32

РЗЭ легко реэкстрагируются из экстрагента такого состава 2 моль/л  $\text{HNO}_3$  ( $D_{\text{Eu}} = 0.04$ ), цезий можно реэкстрагировать концентрированной  $\text{HNO}_3$  ( $D_{\text{Cs}} = 0.11$  в 9 моль/л  $\text{HNO}_3$ ).

Эффективность реэкстракции урана, циркония, молибдена и железа из органической фазы крепким раствором карбоната аммония с трилоном Б показана в табл. 2.

Экстракция молибдена может быть подавлена при добавлении в исходный раствор пероксида водорода (при 0.2 моль/л пероксида  $D_{\text{Mo}} < 0.1$ ).

Как видно из результатов, представленных в табл. 2, все хорошо экстрагируемые элементы (кроме цезия) могут быть сконцентрированы в реэкстракте на операции реэкстракции более чем в 10 раз. Добавка комплексона (трилона Б) в реэкстрагирующий раствор карбоната аммония не сказывается на эффективности реэкстракции цезия, америция, европия и молибдена. В то же время она усиливает реэкстракцию тория.

Возможность разделения РЗЭ и ТПЭ раствором, содержащим ДТПА и мочевины, показана в табл. 3. Как было показано ранее, мочевины способствует разделению РЗЭ и ТПЭ в технологии с использованием экстрагента на основе ХДК [10].

Америций лучше всего отделяется от лантана. Степень разделения ( $\beta$ ) в большинстве случаев превышает 500. Хуже всего америций отделяется от европия, однако  $\beta$  в оптимальных условиях превышает 15, а в большинстве случаев 10, что вполне достаточно для эффективного разделения этих элементов на небольшом числе ступеней экстракции. Данная экстракционная система по этому показателю выгодно отличается от системы с ХДК, где  $\beta(\text{Eu}/\text{Am})$  не превышает 3. Область коэффици-

ентов распределения очень удобна для разделения РЗЭ и ТПЭ, так как коэффициент распределения америция гораздо меньше 1, а коэффициенты распределения РЗЭ близки к 1.

В этой системе коэффициенты распределения лантанидов монотонно уменьшаются с ростом порядкового номера элемента. Влияние содержания мочевины в системе показано в табл. 4.

Увеличение концентрации мочевины в системе в большинстве случаев (кроме лантана и церия) приводит к увеличению коэффициентов распределения РЗЭ и америция. Наименьшая степень разделения РЗЭ и америция в этих условиях наблюдается для неодима, празеодима и европия, но в большинстве случаев для всех элементов она превышает 30. На изменение  $\beta$  увеличение содержания мочевины практического влияния не оказывает. Замена нитрата аммония в системе на нитрат натрия (эти соли обеспечивают главным образом улучшение кинетики и гидродинамики процесса) привело к аномальному росту коэффициентов распределения самария и эрбия.

Возможность разделения РЗЭ и ТПЭ в этой системе только раствором ДТПА показана в табл. 5.

В отсутствие мочевины получены даже более высокие степени разделения РЗЭ и америция, чем в ее присутствии. Во всех случаях  $\beta$  превышает 50. Наименьшие значения  $\beta$  наблюдаются для европия, празеодима и неодима. Данная система выгодно отличается от большинства других экстракционных систем с использованием комплексонов для разделения РЗЭ и ТПЭ. В этих системах кроме аминополикарбоновых кислот (ДТПА) обязательно присутствие больших количеств оксикислоты (обычно молочной или лимонной) или органиче-

**Таблица 4.** Влияние содержания мочевины в исходной водной фазе на распределение РЗЭ и Am. Органическая фаза: 0.12 моль/л ХДК и 0.5 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1). Водная фаза: Na<sub>5</sub>ДТПА 0.03 моль/л, NaNO<sub>3</sub> 0.5 моль/л, рН<sub>равн</sub> 1.9–2.2

Мочевина, моль/л	Коэффициенты распределения								
	La	<sup>241</sup> Am	Eu	Ce	Pr	Nd	Sm	Er	Y
0.83	30	0.05	1.5	4.6	1.8	1.6	4.2	4.0	2.0
1.25	24	0.075	1.9	4.0	2.3	2.2	5.7	5.2	2.7
1.37	15	0.035	2.8	3.1	3.2	3.1	8.1	8.0	2.5
2.10	12	0.070	2.5	3.4	2.8	2.9	7.6	7.0	3.0
2.50	8	0.150	2.4	3.0	2.9	2.6	7.7	8.0	4.0

**Таблица 5.** Влияние содержания ДТПА в исходной водной фазе на распределение РЗЭ и Am. Органическая фаза: 0.12 моль/л ХДК и 0.5 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1). Водная фаза: NaNO<sub>3</sub> 0.5 моль/л, рН<sub>равн</sub> 1.9–2.2

Na <sub>5</sub> ДТПА, моль/л	Коэффициенты распределения								
	La	<sup>241</sup> Am	Eu	Ce	Pr	Nd	Sm	Er	Y
0.025	>50	0.250	8	>50	12	13	15	14	27
0.031	>50	0.170	7.6	>50	9.6	11	14	14	23
0.038	>50	0.075	9	>50	10	11	18	15	23
0.044	>50	0.035	8	>50	9	9	16	12	15
0.05	>50	0.052	2.3	>50	2.7	2.6	4.8	4.6	10

ских оснований для регулировки рН и улучшения кинетики и гидродинамики процесса. В нашей системе вспомогательных органических соединений не требуется, что позволяет упростить дальнейшие операции по обращению с реэкстрактами РЗЭ и ТПЭ. При разделении РЗЭ и ТПЭ растворами ДТПА в этой системе экстракционное поведение юрия практически не отличается от поведения амерция.

Другим преимуществом этой системы является слабая зависимость β от рН водной фазы. С уменьшением рН исходной водной фазы растут коэффициенты распределения РЗЭ и ТПЭ, но степень

разделения изменяется слабо. Эффективное разделение возможно при рН<sub>исх</sub> более 0.7 (табл. 6). Это качество системы позволяет значительно упростить операцию отмывки экстракта РЗЭ и ТПЭ от азотной кислоты. В наших условиях достаточно промывки экстракта небольшим потоком раствора 0.5 моль/л нитрата аммония на 2–3 ступенях. Как известно, ДТПА слабо взаимодействует с ТПЭ при величинах рН<sub>равн</sub> менее 2. Увеличение диапазона рН<sub>равн</sub> до значения 1.2 в нашем случае, вероятно, связано с усилением комплексообразующей способности ДТПА в результате ее взаимодействия с компонентами экстрагента.

**Таблица 6.** Влияние содержания рН в водной фазе на распределение РЗЭ и Am. Органическая фаза: 0.1 моль/л ХДК и 0.4 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1). Водная фаза: Na<sub>5</sub>ДТПА 0.063 моль/л, NaNO<sub>3</sub> 0.5 моль/л

рН <sub>исх</sub>	рН <sub>равн</sub>	Коэффициенты распределения						
		La	<sup>241</sup> Am	Eu	Ce	Pr	Nd	Sm
4.00	2.0	14	0.037	0.24	4	1.1	0.5	0.25
1.60	1.9	24	0.053	0.37	15	2.3	1.0	0.45
1.10	1.6	50	0.350	1.70	69	15.0	5.3	2.20
0.90	1.3	40	1.950	9.00	100	60.0	22.0	10.00
0.76	1.2	40	4.400	40.00	50	70.0	43.0	35.00

Большая емкость экстрагента по РЗЭ (14 г/л) и хорошая растворимость в нем экстрагируемых комплексов РЗЭ и сопутствующих экстрагируемых элементов позволяют проводить экстракцию без видимого ухудшения гидродинамики.

Один из возможных вариантов схемы выделения ТПЭ из слабокислого рафината переработки уран-америциевых твэлов РУ БРЕСТ ОД-300 экстрагентом ХДК и Д2ЭГФК показан на рисунке.

По аналогии с данными работы [11] из исходного высокоактивного раствора первоначально выделяются цезий, железо, цирконий и остатки урана и плутония. ТПЭ при этом остаются в водной фазе, так как их коэффициенты распределения резко снижаются при насыщении экстрагента цезием и железом. Так, при экстракции из модельного раствора, содержащего 1.8 г/л Cs, 3 г/л Fe и 10 г/л La коэффициенты распределения элементов оказались равными: Cs 5.5, Fe 4, Am 0.023. После извлечения из модельного раствора железа и цезия  $D_{Am}$  возрастает до приемлемых значений. Необходимое соотношение потоков фаз при экстракции определяется содержанием железа и цезия в исходном растворе. Для предотвращения попадания ТПЭ в экстракт его дополнительно промывают раствором 1 моль/л  $HNO_3$ .

Из экстракта далее удаляют цезий раствором 9 моль/л  $HNO_3$  и затем реэкстрагируют железо, цирконий, уран и плутоний раствором 3 моль/л  $(NH_4)_2CO_3$  с комплексом.

Рафинат после экстракции Fe, Cs, U, Pu, Zr корректируют по содержанию азотной кислоты нейтрализацией или разбавлением водой и направляют на экстракцию РЗЭ и ТПЭ. Для отмывки от примесей и снижения кислотности его промывают раствором нитрата аммония. Отделение ТПЭ от РЗЭ проводят путем их реэкстракции раствором ДТПА и промывки реэкстракта ТПЭ обратным экстрагентом. Далее проводят реэкстракцию РЗЭ раствором 2 моль/л  $HNO_3$  и регенерацию экстрагента раствором 0.1 моль/л  $HNO_3$ .

Для реализации такой схемы требуется около 50 ступеней экстракции. Исходя из полученных коэффициентов распределения, все продукты могут быть сконцентрированы в реэкстрактах в 5–10 раз. Суммарный объем реэкстрактов и промывных растворов не превышает объема исходного раствора.

При сравнении со схемой с экстрагентами КМФО–ТБФ, принятой в качестве основной для выделения ТПЭ из слабокислого рафината переработки уран-америциевых твэлов РУ БРЕСТ ОД-300, предлагаемая схема сокращает объем растворов, подлежащих упариванию, более чем в 2 раза. Кроме того, в предлагаемой нами схеме используется значительно меньше комплексонов и вспомогательных веществ и, следовательно, резко снижаются затраты на их разрушение перед остекловыванием отходов.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Шмидт О.В. и др. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 234.
2. Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 5. С. 427.
3. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д. и др. Патент RU 2454742. Оpubл. 27.06.2012 // Б.И. 2012. № 18.
4. Fedorov Yu.S., Zilberman B.Ya., Goletskiy N.D. et al. // Proc. Global 2013. Salt Lake City, Utah, Sept. 29–Oct. 3, 2013. P. 69
5. Шишкин Д.Н., Ильин А.С., Родионов С.А. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 48.
6. Shishkin D.N., Petrova N.K. // Dan. Sci. J. 2017. N 3. P. 4.
7. Peppard D., Ferraro J., Mason G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 7, N 3. P. 231.
8. Смелов В.С., Ланин В.П. // Атом. энергия. 1968. Т. 25, № 2. С. 157.
9. Технеций. Экстракционно-фотометрический метод определения с тиомочевинной. Инструкция предприятия ИП 17.052-87. СПб.: РИ, 1987.
10. Шишкин Д.Н., Лазарев Л.Н., Дзекун Е.Г. Патент RU 2026819. 1995.
11. Голецкий Н.Д. Экстракция молибдена растворами ТБФ, ДБФК, ее циркониевой соли и их смесями из водных азотнокислых растворов применительно к переработке ОЯТ АЭС: Автореф. дис. ... к.х.н. СПб.: РИ, 2012

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ U(VI) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД Zn,Al И Mg,Al СЛОИСТЫМИ ДВОЙНЫМИ ГИДРОКСИДАМИ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМИ ЦИТРАТ-ИОНАМИ, И ИХ МАГНИТНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ

© 2020 г. Л. Н. Пузырная<sup>а</sup>, Г. Н. Пшинко<sup>а,\*</sup>, Б. П. Яцик<sup>а</sup>, В. Я. Зуб<sup>б</sup>, А. А. Косоруков<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины,  
03680, Киев, бульв. Акад. Вернадского, д. 42

<sup>б</sup> Киевский национальный университет им. Т. Г. Шевченко, 01601, Киев, ул. Владимирская, д. 64

\* e-mail: pshinko@ukr.net

Получена 19.04.2019; после доработки 03.07.2019; принята к публикации 04.07.2019

Описаны методы получения и фазовый состав Zn,Al и Mg,Al слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных цитрат-ионами, и их магнитных наноконкомпозитов. Показано, что обработка магнитных сорбентов ультразвуком приводит к упорядочению структуры межслоевых промежутков. Исследование сорбционного извлечения U(VI) указанными материалами показало, что типичные для природных вод катионы (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) практически не влияют на извлечение U(VI) из водных сред в отличие от HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-анионов и гумусовых кислот. Наиболее эффективное удаление U(VI) из водных сред наблюдается для цитратной формы Mg,Al-сорбента в широкой области pH 2.5–9.0.

**Ключевые слова:** очистка воды, сорбция, уран(VI), слоистый двойной гидроксид, цитрат-ион, наноконкомпозит, магнитная сепарация

**DOI:** 10.31857/S0033831120010062

В сегодняшних условиях мировой энергетический дефицит, спровоцированный всевозрастающими масштабами потребления электроэнергии и критическим уменьшением невозобновляемых ее источников, способствует устойчивому развитию ядерной энергетики. Однако деятельность в области ее промышленного использования сопряжена с высоким риском для экологической безопасности. Поэтому главным условием использования ядерной энергетики является обеспечение уменьшения влияния идентифицированных угроз окружающей среде.

Добыча и переработка минерального сырья, содержащего уран, являющийся важным элементом ядерной энергетики и военно-промышленного комплекса, привели к значительному ухудшению качества поверхностных и подземных вод как источников питьевого водоснабжения. Следует отметить, что шахтные воды еще долго остаются чрезвычайно опасными для окружающей среды

даже после полного закрытия ураноперерабатывающих предприятий [1], что обусловлено преимущественно анионными формами нахождения U(VI) в сточных и природных водах в виде карбонатных комплексов, не сорбирующихся минеральными и органоминеральными взвесями и донными осадками. Это существенно затрудняет его извлечение из водных сред катионообменниками и, соответственно, способствует повышению миграции в окружающей среде.

В последние годы среди методов извлечения U(VI) из вод широкое распространение получила сорбция за счет ее универсальности и доступного аппаратного оформления. Однако процесс отделения радиоактивно загрязненных сорбентов (шламов водоочистки) от водной среды является преимущественно сложным. Поэтому вызывают значительный интерес сорбционные материалы, обладающие магнитными свойствами, позволяющие легко, быстро и эффективно отделять твердую

фазу от жидкой с использованием магнитной сепарации [2–5].

Одними из наиболее перспективных являются магнитные наноконпозиты на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Предложено удаление U(VI) из водных растворов магнитным композиционным сорбентом на основе Ni,Al-СДГ [6]: максимальная сорбция U(VI) достигается при pH 6.0 и времени контакта фаз 180 мин. Однако при pH > 7.0 наблюдается резкое снижение адсорбционной способности данного материала, что обусловлено отрицательным зарядом поверхности сорбента и образованием анионных карбонатных комплексов уранила. Кроме того, широкое использование данного сорбента на практике ограничено достаточно сложным процессом его получения в несколько этапов, в том числе из-за применения гидротермального синтеза. Авторами работы [7] исследованы сорбционные свойства нитратной и цитратной форм магнитного Mg,Al-СДГ по отношению к U(VI) и показано, что наличие лиганда, способного к образованию хелатных комплексов с радионуклидом в межслоевом пространстве СДГ, увеличивает его сорбционную способность. В работах [8–13] показано, что интеркалированные карбоксилат-анионами, в том числе этилендиаминтетраацетат-, гексаметилендиаминтетраацетат-, диэтилентриаминпентаацетат-, малат-, тарtrat- и цитрат-анионами СДГ обладают высокой эффективностью к U(VI) и многим другим металлам-комплексообразователям благодаря их прочному связыванию с функциональными группами как реакционными центрами матрицы сорбентов.

Известно [14, 15], что цитрат-ионы (Cit) способны образовывать достаточно стабильные моно- и полиядерные комплексы с катионами многих элементов и обладают хелатирующим эффектом благодаря наличию гидроксильной и трех карбоксильных групп в их структуре. Кроме того, Cit-анионы являются экологически безопасными, что позволяет их применять в пищевой и фармацевтической промышленности, в процессах дезактивации; также они находятся в окружающей среде (растениях, корнях, листьях, природных водах, почвах) в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Композиты с магнитными свойствами на основе интеркалированных Cit-ионами СДГ позволяют уменьшить эксплуатационные затраты

на отделение отработанного сорбента (шлама) от водной фазы и повысить технологичность процессов сорбции, а также степень безопасности персонала при работе с радиоактивно загрязненными водными средами, что является актуальной задачей экологической безопасности.

Ранее авторами работы [8] методом ионного обмена получен магнитный Mg,Al-СДГ, интеркалированный Cit-анионами; авторы использовали нитратную форму указанного сорбента и защитную атмосферу (N<sub>2</sub>). Установлено, что на магнитном Mg,Al-СДГ, содержащем Cit-анионы, достигаются большие величины сорбции U(VI) из водных растворов при pH 6.0 по сравнению с его магнитной нитратной формой, что преимущественно обусловлено образованием хелатного комплекса урана(VI) с органическим лигандом. Однако при pH > 6.0 адсорбционные способности магнитного Mg,Al-СДГ, интеркалированного Cit-анионами, снижаются, что, вероятно, связано с поверхностным зарядом сорбента и увеличением доли анионных форм U(VI). Следует отметить, что катионный и анионный состав матрицы СДГ, в том числе ее исходных форм, применяемых для синтеза, а также метод синтеза существенно влияют на заряд поверхности сорбента и количество активных сорбционных центров.

Основными методами получения СДГ, содержащих в межслоевом пространстве карбоксилат-анионы, являются метод соосаждения, ионного обмена и восстановления структуры гидроталькитоподобных материалов [16]. СДГ можно получить осаждением при постепенном добавлении смешанного раствора некоторых солей Me(II) и Me(III) к щелочному раствору карбоновых кислот при постоянном pH. Для предотвращения загрязнения получаемого продукта карбонат-анионами необходимо через реакционную смесь пропускать защитный газ. Продукты реакции также могут быть загрязнены анионами исходных солей металлов. Однако метод осаждения для получения СДГ, интеркалированных карбоксилат-анионами, применяется значительно чаще. Метод анионного обмена для получения СДГ с межслоевыми карбоксилат-анионами не используется из-за неполного обмена неорганических межслоевых анионов. После прогрева СДГ при 400–500°C образуется смешанный оксид, который при взаимодействии

с водой в присутствии карбоновых кислот переходит в СДГ с межслоевыми карбоксилатными анионами. Важными в способе восстановления структуры СДГ являются условия разложения исходного синтетического гидроталькита, которые могут привести к образованию нерастворимых продуктов, загрязнению полученных материалов (поглощению  $\text{CO}_2$ ) и образованию плохо окристаллизованных СДГ.

Поэтому цель данной работы – исследование влияния природы катионов (Zn,Al и Mg,Al) бруситоподобных слоев СДГ, интеркалированных Cit-ионами, и их магнитных нанокомпозитов на сорбционное извлечение U(VI) из водных сред. Для получения данных сорбционных материалов нами использован предложенный авторами работы [17] простой метод, включающий растворение карбонатной формы Mg,Al- или Zn,Al-СДГ в карбоновых кислотах и последующее осаждение щелочными растворами данного материала. При этом не требуется защитная атмосфера, а получаемые продукты содержат в межслоевом пространстве только карбоксилат-анионы. Отсутствие посторонних анионов, по-видимому, обусловлено высокой концентрацией органических лигандов в реакционной смеси, а также тем, что при низких pH катионы, входящие в состав СДГ, связываются карбоксилат-анионами в комплексные соединения, а при повышении концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов – разрушаются, и катионы металлов поглощаются образующимися слоями СДГ. Освобождающиеся при этом органические анионы заполняют межслоевую область образующихся структур и не позволяют таким образом другим содержащимся в растворе анионам входить в межслоевое пространство СДГ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали сорбцию U(VI) на образцах сорбентов Zn,Al-СДГ и Mg,Al-СДГ, интеркалированных Cit-ионами, состава  $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{11}](\text{Cit}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Zn,Al-Cit) и  $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{11}](\text{Cit}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Mg/Al-Cit) и магнитных нанокомпозитов на их основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-Cit}$  и  $(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit})$ .

**Получение магнитного носителя (наноматериала)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .** Дисперсия магнетита получена осаждением растворов сульфатов Fe(II) и Fe(III) щелочью в защитной атмосфере азота. Для этого к

250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды без  $\text{CO}_2$ , предварительно подкисленной 2 см<sup>3</sup> концентрированной HCl, добавляли 13.9 г (0.05 моля)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 28.1 г (0.05 моля)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Полученный раствор добавляли со скоростью 4 см<sup>3</sup>/мин в колбу емкостью 1 дм<sup>3</sup> с 400 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при перемешивании смеси магнитным стержнем в слабом токе азота. При этом поддерживали pH реакционной среды 10.0, добавляя по каплям 30%-ный раствор NaOH. Осадок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  собирали Nd-магнитом и отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы с раствором  $\text{BaCl}_2$ . Суспензию  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  хранили до использования в виде дисперсии в 400 см<sup>3</sup> воды в закрытой посуде.

**Методика синтеза Mg,Al-Cit.** Карбонатную форму Mg,Al-СДГ ( $\text{Mg,Al-CO}_3$ ) получали при совместном осаждении 1 моль/дм<sup>3</sup> хлоридов Mg(II) и Al(III), приготовленных из MgO и Al в HCl, из раствора NaOH, содержащего  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , согласно методике [18].

*Цитратную форму Mg,Al-СДГ (Mg,Al-Cit)* получали при растворении  $\text{Mg,Al-CO}_3$  в растворе лимонной кислоты с последующим осаждением щелочью [17]. К 400 см<sup>3</sup> горячей воды (50°C), содержащей 20 г  $\text{Mg,Al-CO}_3$ , постепенно добавляли 44.1 г (0.21 моль) лимонной кислоты при перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения гидроталькита. Полученный прозрачный раствор прикапывали при перемешивании в слабом токе азота со скоростью 5 см<sup>3</sup>/мин к 300 см<sup>3</sup> раствора, содержащего 20 г NaOH (0.5 моль). Приготовленную таким образом смесь (pH 8.5–9.0) кипятили с обратным холодильником в течение 10 ч, затем осадок переносили на стеклянный фильтр № 4 и отмывали дистиллированной водой. Полученный продукт сушили при 60–70°C в течение 8–10 ч, определяли его состав и использовали его как в качестве сорбента, так и для получения композиционного магнитного сорбционного материала.

**Получение магнитного нанокомпозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$ .** Дисперсию  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (5.6 г) в 200 см<sup>3</sup> и суспензию Mg,Al-Cit (24.3 г) в 400 см<sup>3</sup> дистиллированной воды обрабатывали в течение 1 ч в ультразвуковой ванне УЗВ-28 (частота 40 кГц, мощность 100 Вт). Далее растворы объединяли, перемешивали с помощью магнитной мешалки

в течение 10 мин и вновь обрабатывали ультразвуком 30 мин. При этом образовывался медленно стареющий коллоид, выделявший около 5% воды в сутки. Не наблюдалось выделения осадка вблизи полюсов сильного Nd-магнита, что указывало на устойчивую структуру коллоида. В мощном гравитационном поле этот коллоид разрушается с образованием осадка, который выделяли центрифугированием. Осадок высушивали в сушильном шкафу при 70°C. Полученный магнитный сорбент содержал 18.79% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Методика синтеза Zn,Al-Cit.** Карбонатную форму Zn,Al-CO<sub>3</sub> с мольным соотношением Zn/Al, равным 2, использовали для получения Zn,Al-Cit. Образец Zn,Al-CO<sub>3</sub> был получен осаждением из растворов хлоридов Zn(II) и Al(III) при pH 9. Для этого предварительно готовили два раствора по 1 дм<sup>3</sup>: первый, содержащий 2 моля NaOH и 1 моль Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, и второй – ZnCl<sub>2</sub> (0.67 моля) и AlCl<sub>3</sub> (0.33 моля) с pH 2 (второй раствор был получен растворением точных навесок металлов Zn и Al в HCl в колбе с обратным холодильником для предотвращения потерь реагирующих веществ). С помощью перистальтического насоса оба раствора по двум параллельным линиям добавляли со скоростью 5 см<sup>3</sup>/мин в полипропиленовую емкость с 400 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при интенсивном перемешивании. В процессе синтеза pH поддерживали в интервале 8–9, добавляя при необходимости HCl или NaOH. После смешивания растворов сосуд с реакционной смесью закрывали и выдерживали в течение 3 сут при 60–70°C в сушильном шкафу. После старения осадок отделяли на центрифуге и промывали дистиллированной водой до отрицательной пробы с раствором AgNO<sub>3</sub> и сушили при 60°C в течение суток.

Zn,Al-Cit получали при растворении Zn,Al-CO<sub>3</sub> в растворе лимонной кислоты с последующим осаждением щелочью [19]. К взвеси 26.05 г Zn,Al-CO<sub>3</sub> в 300 см<sup>3</sup> теплой дистиллированной воды при перемешивании с помощью магнитной мешалки постепенно добавляли 44.125 г сухой лимонной кислоты и перемешивали до образования прозрачного раствора (около 0.5 ч). Полученный раствор перистальтическим насосом со скоростью 7 см<sup>3</sup>/мин добавляли к 300 см<sup>3</sup> раствора, содержащего 20 г NaOH; pH раствора после реакции составлял

9.2–9.5. Далее колбу закрывали пробкой и выдерживали при 60°C 24 ч; осадок отмывали дистиллированной водой на центрифуге и сушили при 60–70°C в течение ночи.

**Получение магнитного нанокompозита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit.** Колбы, содержащие 24.3 г Zn,Al-Cit в 400 см<sup>3</sup> воды и 5.8 г коллоидной взвеси Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в 200 см<sup>3</sup> воды, обрабатывали в течение 1 ч в ультразвуковой ванне (40 кГц, 100 Вт). Полученные взвеси смешивали 10 мин на магнитной мешалке и вновь подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин. Выделенный центрифугированием при 4500 об/мин осадок сушили при 60°C в течение 16 ч.

Идентификацию полученных продуктов синтеза проводили на основании данных химического анализа. Навеску 0.1000 г синтезированных сорбентов растворяли в 15–20 мл разбавленной (1 : 1) HCl, а далее добавляли дистиллированную бескарбонатную воду до объема пробы 100 см<sup>3</sup>. Количество Zn, Mg, Al и Fe определяли атомно-абсорбционным методом, а общего органического углерода для оценки содержания цитрат-ионов – хроматографическим методом [10]. Содержание OH<sup>-</sup>-ионов определяли исходя из нейтральности сорбента, а количество молекул кристаллизационной воды – по разнице общей массы сорбента и массы отдельных его компонентов. Установленные на основании результатов анализа по мольному содержанию Zn, Mg, Al, Fe, а также Cit-анионов формулы сорбентов [Me<sup>(II)</sup><sub>0.58</sub>Me<sup>(III)</sup><sub>0.29</sub>(OH)<sub>1.6</sub>](Cit)<sub>0.145</sub> · 1.16H<sub>2</sub>O соответствуют следующему примерно целочисленному соотношению компонентов: Me<sup>(II)</sup>/Me<sup>(III)</sup> = 2; Me<sup>(II)</sup>/Cit = 4; Me<sup>(III)</sup>/Cit = 2, т.е. формулы синтезированных сорбентов имеют вид [Me<sup>(II)</sup><sub>4</sub>Me<sup>(III)</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>11</sub>](Cit) · 8H<sub>2</sub>O, где Me<sup>(II)</sup> – Zn, Mg, а Me<sup>(III)</sup> – Al. Аналогично определены формулы для магнитных сорбентов: [Me<sup>(II)</sup><sub>0.417</sub>Me<sup>(III)</sup><sub>0.208</sub>(OH)<sub>1.15</sub>](Cit)<sub>0.104</sub> · 1.15H<sub>2</sub>O · (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>0.105</sub> – [Me<sup>(II)</sup><sub>4</sub>Me<sup>(III)</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>11</sub>](Cit) · 8H<sub>2</sub>O · Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Фазовый состав исследуемых сорбентов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 с фильтрованным кобальтовым излучением.

Инфракрасные (ИК) спектры были получены с использованием спектрометра Spectrum BX FT-IR (Perkin-Elmer) в области 4000–400 см<sup>-1</sup> (мето-

дика таблетирования прессованием при давлении 1700 кг/см<sup>2</sup> с KBr).

Для приготовления модельных водных растворов ионов U(VI), Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> использовали соответствующие соли: UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и NaHCO<sub>3</sub> квалификации х.ч., также применяли гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), выделенные из сапропелей Святошинских озер (Киев). Методом обратного потенциометрического титрования была определена сумма кислотных групп: для ГК – 9.5, для ФК – 12.0 мг-экв/г. Исследовали также сорбционное извлечение U(VI) из реальных водных сред – природной поверхностной и сточной шахтной вод, в которые дополнительно вводили 1×10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> U(VI), что позволяло надежно определять спектрофотометрически его концентрацию после сорбции. Состав природной подземной воды по макрокомпонентам следующий, мг/дм<sup>3</sup> (мг-экв/дм<sup>3</sup>, цифры отмечены звездочкой): солесодержание 1820, общая жесткость 28\*, Cl<sup>-</sup> ≈ 280, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > 269, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ≈ 470, Ca<sup>2+</sup> ≈ 410, Mg<sup>2+</sup> ≈ 90, Na<sup>+</sup> ≈ 90, pH ≈ 6.9; сточной шахтной воды – солесодержание 1500, общая жесткость 12.95\*, Cl<sup>-</sup> ≈ 278, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ≈ 234.5, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > 467, Ca<sup>2+</sup> ≈ 170, Mg<sup>2+</sup> ≈ 53.4, Na<sup>+</sup> ≈ 240, U<sub>природ</sub> ≈ 0.85, pH ≈ 8. Образец природной подземной воды был использован в качестве примера реальной водной системы, содержащей типичные макрокомпоненты (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>), которые могут оказывать конкурирующее влияние на извлечение U(VI).

Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании на аппарате АБУ-6С в течение 1 ч. Объем водной фазы составлял 50 см<sup>3</sup>, навеска сорбента – 0.025–0.300 г, исходная концентрация U(VI) в модельных растворах – 1×10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Водную фазу после сорбции отделяли магнитной сепарацией и определяли в ней концентрацию U(VI) в сильноокислой среде (5–7 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>) спектрофотометрическим методом с арсеназо III при λ = 656 нм [10]. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса в такой среде составляет 6.0×10<sup>4</sup>. Предел определения U(VI) 5 мкг; ошибка измерений ±5%.

Необходимые значения pH исходного раствора (pH<sub>0</sub>) создавали введением растворов 0.1 моль/дм<sup>3</sup>

HNO<sub>3</sub> и NaOH. Значения pH<sub>0</sub> и pH раствора после сорбции (pH<sub>p</sub>) измеряли с помощью иономера И-160 М со стеклянным электродом. Точность измерения ±0.01 pH (20°C).

Для определения значения pH точки нулевого заряда (pH<sub>ТНЗ</sub>) исследуемых СДГ использовали методику [20]: навеску сорбента 0.025 г смешивали с 25 см<sup>3</sup> водного раствора с различным значением pH<sub>0</sub> (2.0–10.0) и непрерывно перемешивали в течение 24 ч. После этого проводили измерение значений pH<sub>p</sub>. Значению pH<sub>ТНЗ</sub> соответствовало плато на графике зависимости pH<sub>0</sub>–pH<sub>p</sub>.

Сорбционные свойства исследуемого материала оценивали величиной сорбции (*a<sub>s</sub>*, мкмоль/г), и степенью извлечения (*R*, %), которые рассчитывали по формулам:  $a_s = (C_0 - C_p)V/m$ ,  $R = [(C_0 - C_p)/C_0] \times 100$ , где *C<sub>0</sub>*, *C<sub>p</sub>* – исходная и равновесная концентрации U(VI) в водном растворе, мкмоль/дм<sup>3</sup>; *V* – объем водной фазы, дм<sup>3</sup>; *m* – навеска сорбента, г.

При исследовании кинетики сорбции применяли модели псевдопервого и псевдвторого порядков, предложенные авторами работы [21]. Графическая обработка интегральных кинетических кривых приведена в координатах log(*a<sub>p</sub>* – *a<sub>t</sub>*)–*t* и *t/a<sub>t</sub>*–*t* (согласно линейным формам уравнений псевдопервого и псевдвторого порядков).

Кинетическая модель псевдопервого порядка основана на уравнении Лагергрена [21]

$$\log(a_p - a_t) = \lg a_p - k_1 t / 2.303, \quad (1)$$

где *k<sub>1</sub>* – константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>, *t* – время, мин, *a<sub>p</sub>* и *a<sub>t</sub>* – величины сорбции U(VI), достигнутые при равновесии и в момент времени *t*, ммоль/г.

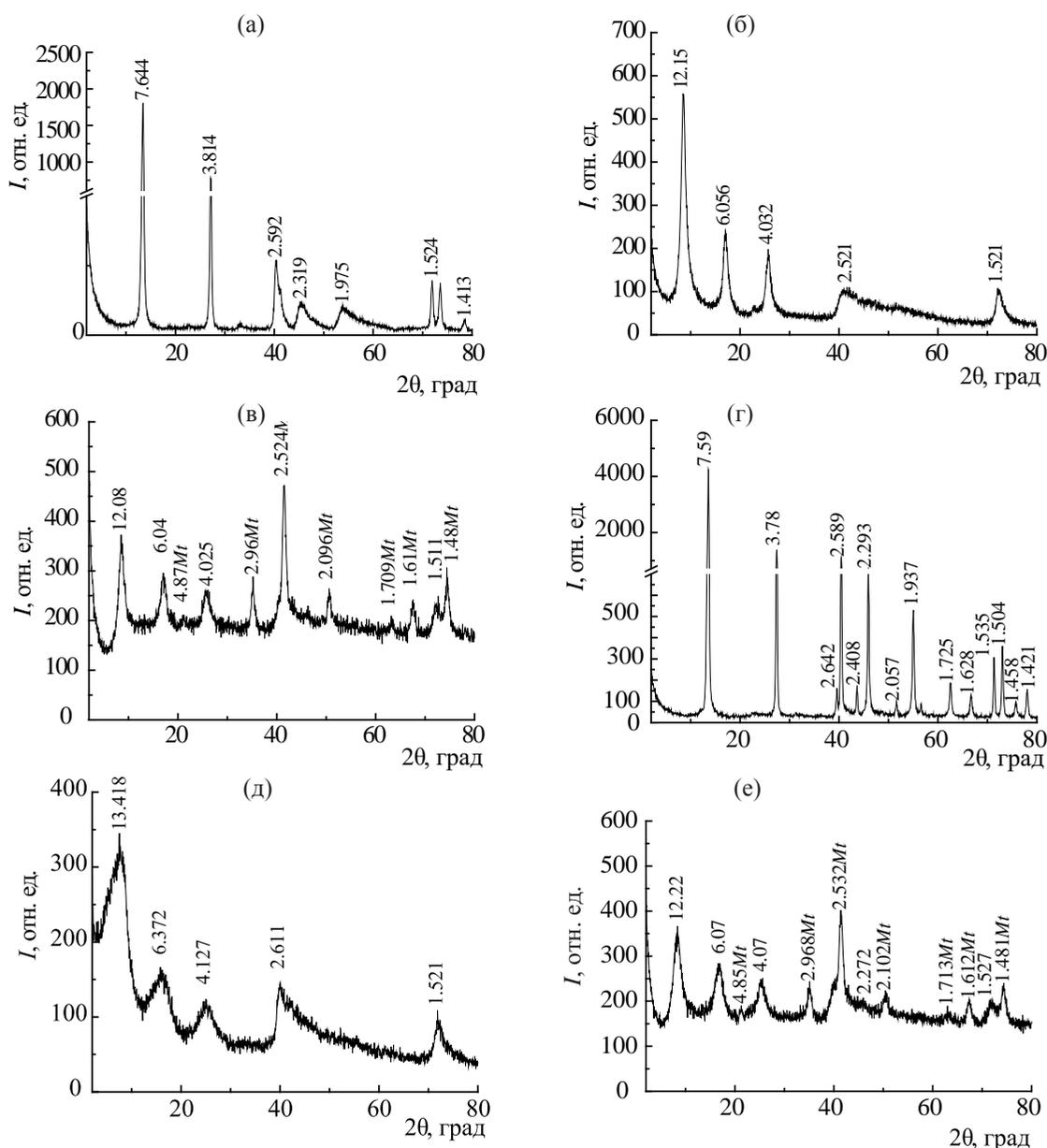
Линеаризованная форма кинетического уравнения псевдвторого порядка [21]:

$$t/a_t = t/a_p + 1/(k_2 a_p^2), \quad (2)$$

где *k<sub>2</sub>* – константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>·г·ммоль<sup>-1</sup>, *t* – время, мин, *a<sub>p</sub>* и *a<sub>t</sub>* – величины сорбции U(VI), достигнутые при равновесии и в момент времени *t*, ммоль/г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

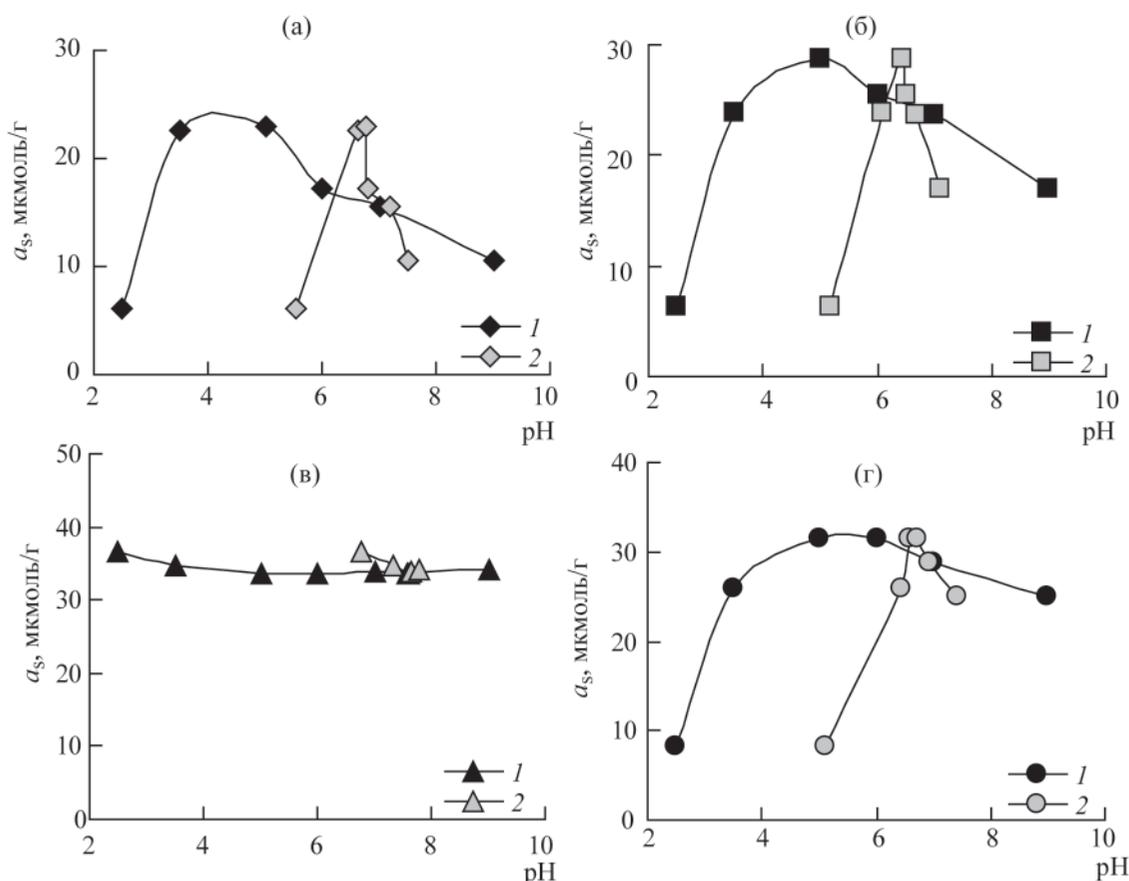
**Рентгенографические исследования сорбентов.** Порошковые рентгенограммы карбонатной, цитратной и магнитной форм Mg, Al-СДГ



**Рис. 1.** Порошковые рентгенограммы Mg,Al-CO<sub>3</sub> (а), Mg,Al-Cit (б), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit (в), Zn,Al-CO<sub>3</sub> (г), Zn,Al-Cit (д) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit (е), где Mt –фаза магнетита.

(рис. 1а–в) и Zn,Al-СДГ (рис. 1г–е) показали, что после замещения карбонатных межслоевых ионов на цитратные наблюдаются смещения базальных рефлексов 7.64 и 3.814 Å (рис. 1а–в), 7.59 и 3.78 Å (рис. 1г–е) в сторону меньших углов двойного отражения. Базальные отражения для Mg,Al-СДГ увеличиваются до 12.15 и 6.06 Å за счет замещения карбонат-ионов более крупными цитрат-анионами. Наблюдаемые значения базальных отражений находятся в хорошем соответствии с данными

(11.8–12.2 Å), приведенными в литературе [22]. На порошковой рентгенограмме магнитного сорбционного материала Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit наблюдаются дифракционные линии только магнетита и цитратной формы СДГ – Mg,Al-Cit. Для Zn,Al-СДГ базальные отражения увеличиваются до 13.41 и 6.37 Å также за счет замещения CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ионов более крупными Cit-анионами. Уменьшение интенсивности дифракционных отражений и увеличение ширины наблюдаемых дифракционных линий свя-



**Рис. 2.** Влияние pH на сорбцию U(VI) разными формами СДГ из водных растворов: а – Zn,Al-Cit, б – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit, в – Mg,Al-Cit, г – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit.  $C_{\text{U(VI)}} = 1 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $V = 50$  см<sup>3</sup>,  $m = 0.100$  г,  $t_{\text{сорб}} = 1$  ч. 1 – pH<sub>0</sub>; 2 – pH<sub>p</sub>.

заны с меньшими областями когерентного рассеяния и более дефектной структурой Zn,Al-СДГ после замещения карбонатных межслоевых анионов на цитратные. На дифрактограмме образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit наблюдаются дифракционные отражения Zn,Al-СДГ с межслоевыми цитрат-анионами (12.22, 6.07, 4.07 и 1.527 Å) и дифракционные линии магнетита. Следует отметить, что после ультразвуковой обработки дифракционные линии исследуемых СДГ стали более узкими и сместились в сторону больших углов двойного отражения, что, очевидно, привело к упорядочению структуры межслоевых промежутков. Гидроксильные группы поверхности Zn,Al- и Mg,Al-СДГ имеют потенциальную способность связывать ионы металлов, поэтому ионы Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> могут закрепляться на поверхности образцов магнитных СДГ координационно, как показано авторами работы [5].

**Влияние pH водного раствора на извлечение U(VI).** Результаты исследования влияния pH на

извлечение U(VI) из водных растворов образцами Zn/Al- и Mg/Al-СДГ, интеркалированных Cit-ионами, а также их композитами с магнитными свойствами приведены на рис. 2. Как видно, сорбционная способность Zn,Al-Cit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit по отношению к U(VI) резко возрастает с увеличением pH<sub>0</sub>, что подтверждает механизм его сорбции за счет образования в межслоевом пространстве сорбентов комплексных уранилцитратных соединений – [UO<sub>2</sub>Cit]<sup>-</sup> и [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Cit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, которое характерно для этой области pH водного раствора, а также снижением частичного растворения СДГ и конкурирующего влияния H<sup>+</sup>-ионов с уранил-ионами. Приведенные формы существования являются доминирующими в области pH 3.5–7.0, что согласуется с данными потенциометрических и спектрофотометрических исследований авторов работы [15] (константы образования комплексов для [UO<sub>2</sub>Cit]<sup>-</sup> –  $\log \beta = 3.16$ –

6.69,  $[(UO_2)_2(Cit)_2]^{2-} - \log\beta = 15.25-19.26$ ) и подтверждается рассчитанными формами нахождения U(VI) в водном растворе в присутствии карбоксилат- и карбонат-ионов (рис. 3).

При  $pH_0 \geq 6.0$  ( $pH_{равн}$ : Zn,Al-Cit  $\geq 7.2$ ,  $Fe_3O_4/Zn,Al-Cit \geq 7.1$ , Mg,Al-Cit  $\geq 7.6$ ,  $Fe_3O_4/Mg,Al-Cit \geq 7.75$ ) наблюдается снижение сорбции U(VI) на исследуемых материалах, что обусловлено появлением анионных форм U(VI) –  $[UO_2(OH)_3]^-$ ,  $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$  и  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ , образующихся при контакте исследуемого водного раствора с воздухом, содержащим  $CO_2$  [23], конкурентным влиянием  $OH^-$ -ионов и величиной  $pH_{ТНЗ}$  сорбентов. Постепенное депротонирование функциональных групп сорбентов с увеличением pH водного раствора приводит к росту отрицательного заряда поверхности бруситоподобных слоев СДГ.

Таким образом, можно сделать вывод, что извлечение U(VI) исследуемыми формами СДГ осуществляется за счет внешнего комплексообразования с гидроксильными группами на поверхности бруситоподобных слоев, а в случае магнитных наноконкомпозитов – еще и частично доступными ферринольными группами магнетита. Кроме того, в результате связывания U(VI) с функциональными группами лиганда в межслоевом пространстве СДГ происходит образование хелатных соединений, что полностью коррелирует с данными авторов работы [11] и устойчивостью соответствующих комплексов (рис. 3). Также в кислой и слабокислой областях pH возможны изоморфные замещения  $UO_2^{2+}$ -ионов на Zn(II) или Mg(II) в составе СДГ, в нейтральной и щелочной – электростатиче-

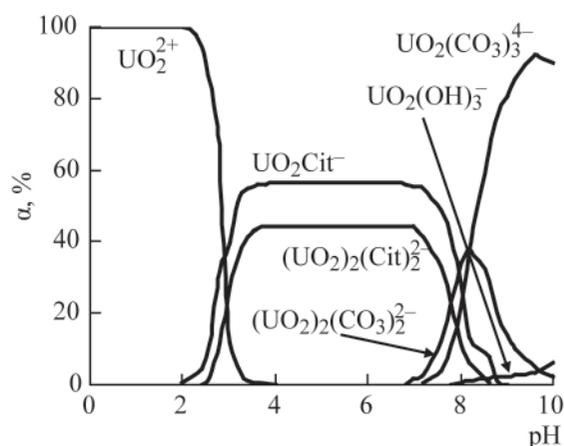


Рис. 3. Формы нахождения U(VI) в водном растворе в присутствии цитрат- и карбонат-анионов.  $C_{U(VI)} = 1 \times 10^{-4}$ ,  $c(Cit_3^-) = 1 \times 10^{-3}$ ,  $c(CO_3^{2-}) = 1 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

ское взаимодействие анионных форм U(VI) с положительно заряженной поверхностью СДГ.

Таким образом, сорбционная способность СДГ, интеркалированных цитрат-ионами, и их магнитных наноконкомпозитов по отношению к U(VI) predetermined, очевидно, внутренней диффузией U(VI), обусловленной физическими свойствами СДГ (размерами межслоевого пространства) и диффузионным расстоянием до интеркалированного  $C_6H_5O_7^{3-}$ -иона, его ориентацией в межслоевом пространстве, т.е. доступностью функциональных групп, а также зарядом поверхности сорбентов. Как видно из рис. 4, для магнитных наноконкомпозитов на основе Zn,Al- и Mg,Al-СДГ характерны более низкие значения  $pH_{ТНЗ}$  ( $Fe_3O_4/Zn,Al-Cit - 7.2$ ,  $Fe_3O_4/Mg,Al-Cit - 7.9$ ) по сравнению с исходными цитратными формами (Zn,Al-Cit – 7.7, Mg,Al-Cit – 8.1).

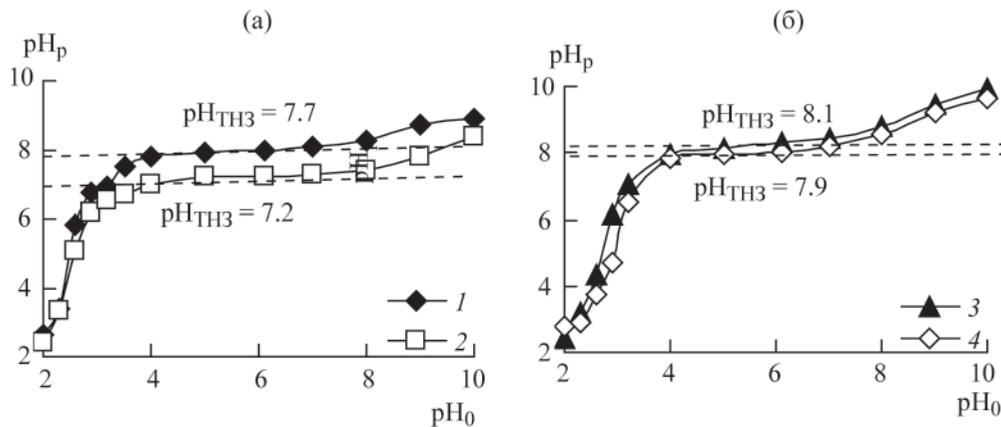
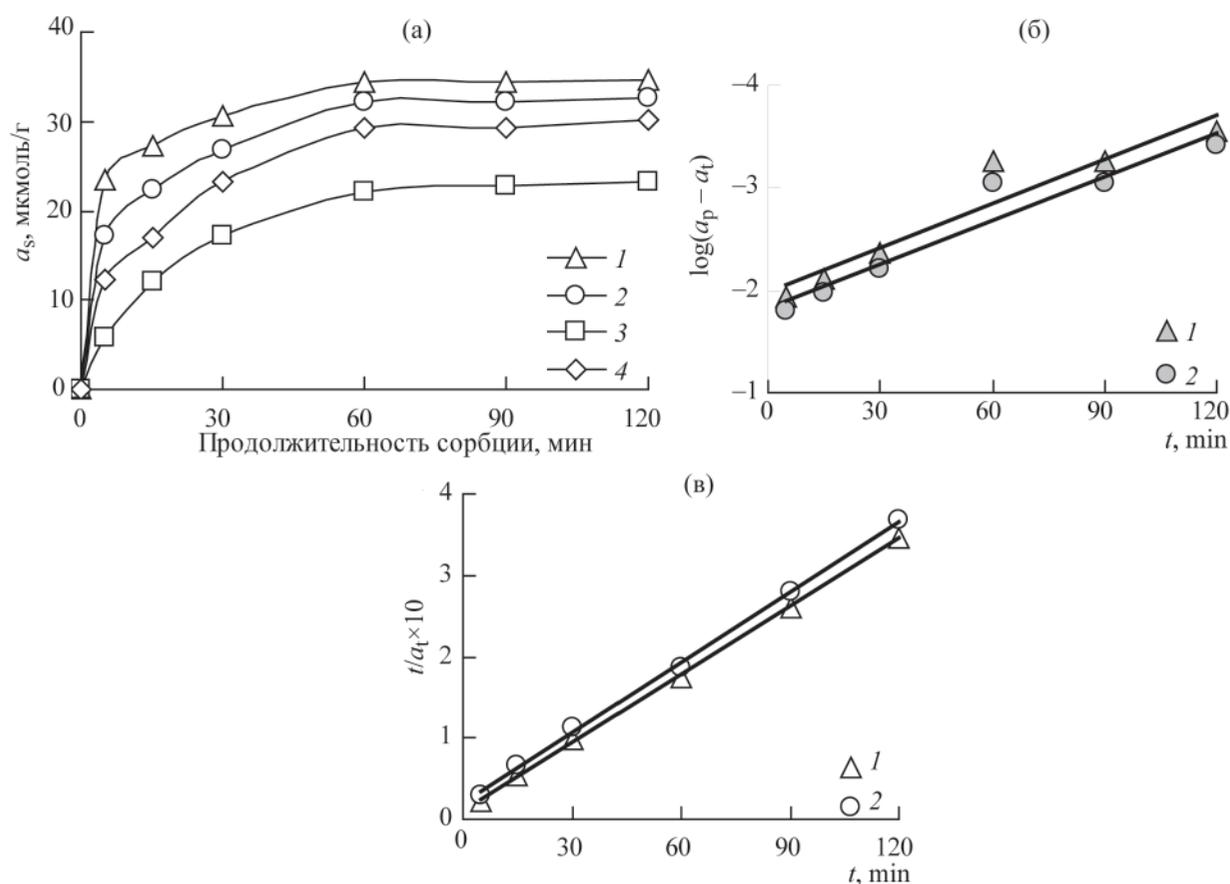


Рис. 4. Определение значения  $pH_{ТНЗ}$  сорбентов: (а) 1 – Zn,Al-Cit, 2 –  $Fe_3O_4/Zn,Al-Cit$ , (б) 3 – Mg,Al-Cit, 4 –  $Fe_3O_4/Mg,Al-Cit$ .



**Рис. 5.** Влияние продолжительности контакта твердой и жидкой фаз на извлечение U(VI) СДГ (1 – Mg,Al-Cit, 2 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit, 3 – Zn,Al-Cit, 4 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit) (а) и модели кинетики псевдопервого (б) и псевдовторого порядка (в) сорбции на образцах Mg,Al-СДГ: 1 – Mg,Al-Cit, 2 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit. pH<sub>0</sub> 5,0, C<sub>U(VI)</sub> = 1×10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, V/m = 500 см<sup>3</sup>/г.

**Влияние продолжительности сорбции на извлечение U(VI).** На рис. 5а показана зависимость степени извлечения U(VI) на Zn,Al- и Mg,Al-СДГ, интеркалированных цитрат-ионами, и их магнитных наноконструкциях от продолжительности контакта твердой и жидкой фаз при pH<sub>0</sub> 5,0, V/m = 500 см<sup>3</sup>/г. Видно, что основная часть U(VI) сорбируется уже в первые 30 мин и через 1 ч достигается максимальное извлечение, т.е. наблюдается сорбционное равновесие.

На примере образцов Mg,Al-Cit и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit проведена обработка полученных данных согласно моделям кинетики сорбции псевдопервого и псевдовторого порядков, предложенных авторами работы [21]. Параметры кинетических моделей и коэффициенты линейной корреляции для данных форм СДГ представлены в табл. 1, 2. Как

видно (рис. 5б, в), сорбция U(VI) наиболее достоверно описывается моделью псевдовторого порядка во всем диапазоне продолжительности сорбции в отличие от модели псевдопервого порядка. Это указывает на преобладающий механизм извлечения U(VI) за счет хемосорбции [11]. Значения равновесной адсорбции, рассчитанные теоретически на основе модели псевдовторого порядка, хорошо согласуются с полученными экспериментально, а константы скорости реакции  $k_2$  для образца Mg,Al-Cit (5,21 мин<sup>-1</sup>·г·ммоль<sup>-1</sup>) выше, чем для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit (3,32 мин<sup>-1</sup>·г·ммоль<sup>-1</sup>).

**Изотермы сорбции U(VI).** Получены изотермы сорбции U(VI) из водных растворов для СДГ, интеркалированных Cit-ионами, и их магнитных форм (рис. 6). Проведена их обработка в соответствии с моделями Ленгмюра и Фрейндлиха

**Таблица 1.** Кинетические характеристики извлечения U(VI) из водного раствора СДГ для модели сорбции псевдопервого порядка при  $\text{pH}_0$  5.0,  $C_{\text{U(VI)}} = 1 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $V/m = 500$  см<sup>3</sup>/г

Сорбент	Параметры модели псевдопервого порядка			
	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$a_p$ (эксп.), ммоль/г	$a_p$ (теор.), ммоль/г	$R^2$
Mg,Al-Cit	0.015	0.035	0.011	0.9064
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Mg,Al-Cit	0.014	0.032	0.015	0.9237

**Таблица 2.** Кинетические характеристики сорбции U(VI) из водного раствора СДГ для модели псевдвторого порядка при  $\text{pH}_0$  5.0,  $C_{\text{U(VI)}} = 1 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $V/m = 500$  см<sup>3</sup>/г

Сорбент	Параметры модели псевдвторого порядка			
	$k_2$ , мин <sup>-1</sup> ·г·ммоль <sup>-1</sup>	$a_p$ (эксп.), ммоль/г	$a_p$ (теор.), ммоль/г	$R^2$
Mg,Al-Cit	7.27	0.035	0.036	0.9995
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Mg,Al-Cit	4.28	0.032	0.035	0.9986

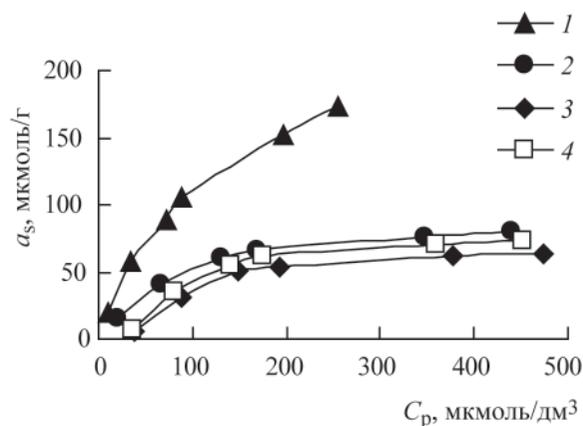
(табл. 3). Как видно, для всех исследуемых сорбентов характерны достаточно высокие значения коэффициентов линейной корреляции. Коэффициент  $1/n$  в уравнении Фрейндлиха находится в диапазоне от 0.185 для Zn,Al-Cit до 0.661 для Mg,Al-Cit, что свидетельствует о более однородной поверхности образца Mg,Al-Cit.

Значения предельной адсорбции U(VI), рассчитанные на основании уравнения Ленгмюра, составляют, мкмоль/г: Zn,Al-Cit – 70.9, Mg,Al-Cit – 250.0, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit – 92.6, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit – 97.1. Как видно, введение нанодисперсных оксидов железа в состав композиционных сорбентов приводит как к снижению сорбционной емкости для образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit в  $\approx 2.5$  раза, так и к увеличению количества извлекаемого U(VI) в 1.3 раза для образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit.

В ИК спектрах СДГ, интеркалированных Cit-ионами (рис. 7), наблюдаются две полосы поглощения при 1570 и 1400 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям ионизированных COO<sup>-</sup>-групп. Отсутствие полосы поглощения в области около 1700 см<sup>-1</sup> свидетельствует об отсутствии в составе сорбентов протонированных COOH-групп. Кроме того, в спектре этих сорбентов также отсутствуют полосы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ионов, которые наблюдаются в ИК спектрах карбонатной формы СДГ, что дополнительно подтверждает наличие только Cit-ионов в сорбенте. Полоса поглощения при 670 см<sup>-1</sup> относится к деформаци-

онным колебаниям COO<sup>-</sup>-группы. Интенсивная широкая полоса поглощения при 3440 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям межплоскостных молекул воды и гидроксильных групп сорбента. Деформационные колебания молекул воды замаскированы более интенсивной полосой поглощения при 1570 см<sup>-1</sup>. Поскольку содержание U(VI) достаточно низкое, нельзя оценить образование его координационных соединений с Cit-ионами на основании полученных ИК спектров.

**Влияние макрокомпонентов вод на извлечение U(VI).** При исследовании влияния концентрации основных макрокомпонентов природных вод – катионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> – на извлечение

**Рис. 6.** Изотермы сорбции U(VI) из водных растворов ( $\text{pH}_0$  5.0,  $V/m = 500$  см<sup>3</sup>/г) на СДГ: 1 – Mg,Al-Cit, 2 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit, 3 – Zn,Al-Cit, 4 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit.

**Таблица 3.** Коэффициенты уравнений сорбции U(VI) из водных растворов на исследуемых сорбентах при pH<sub>0</sub> 5.0, V/m = 500 см<sup>3</sup>/г

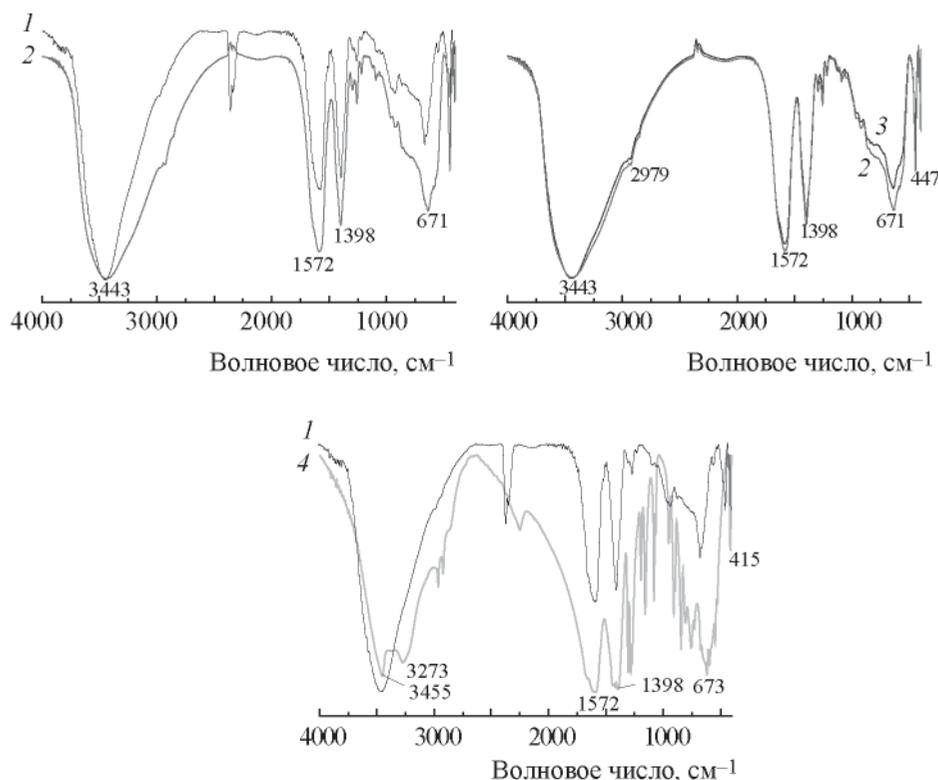
Сорбент	По Фрейндлиху, $a_s = K_F \cdot C_p^{1/n}$			По Ленгмюру, $a_s = \frac{K_L \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$		
	$K_F$	1/n	$R^2$ <sup>a</sup>	$K_L$	$a_\infty$ , мкмоль/г	$R^2$
Zn,Al-Cit	20.3	0.185	0.9932	0.017	70.9	0.9999
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Zn,Al-Cit	17.5	0.237	0.9297	0.009	92.6	0.9853
Mg,Al-Cit	4.93	0.661	0.9823	0.008	250.0	0.9954
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Mg,Al-Cit	3.93	0.524	0.9231	0.011	97.1	0.9966

<sup>a</sup>  $R^2$  – коэффициент линейной корреляции.

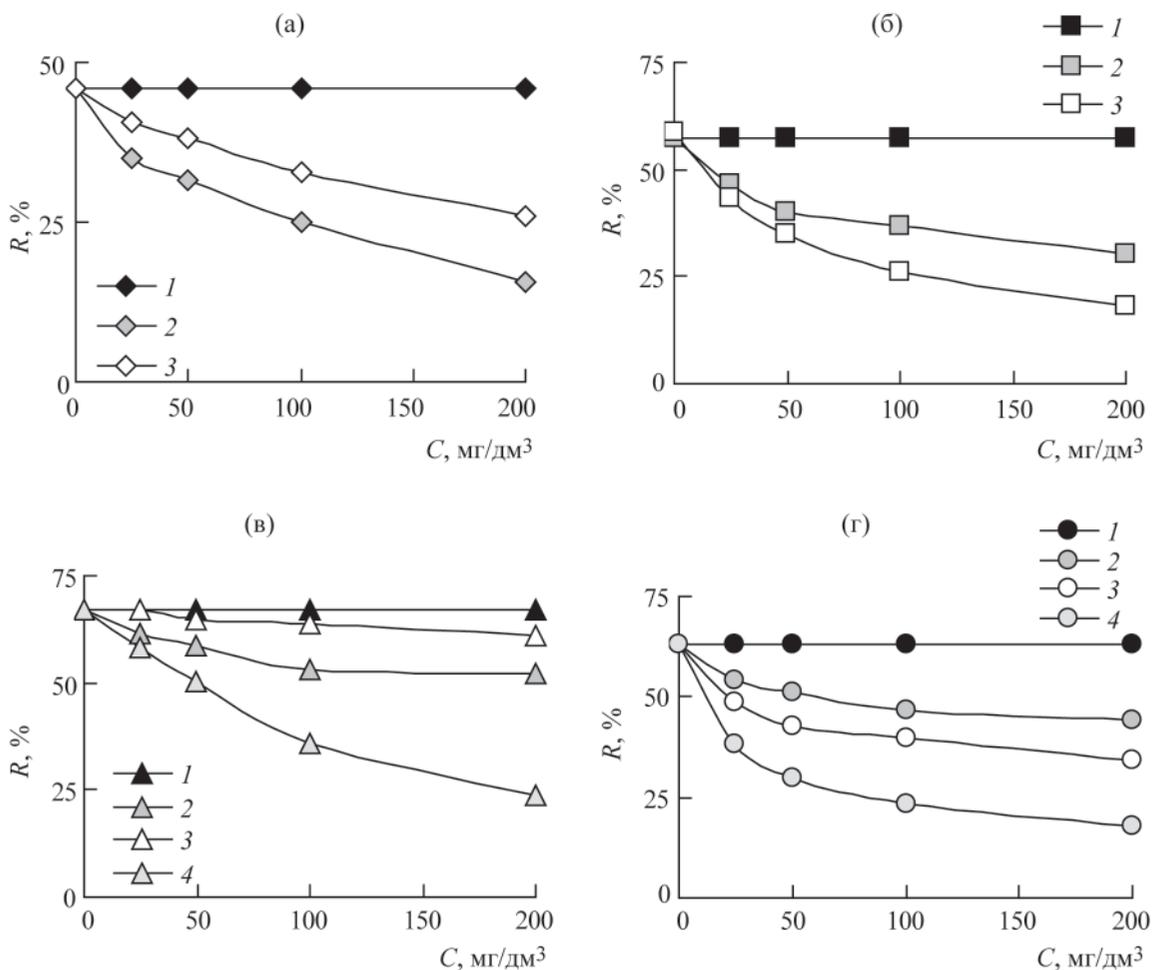
U(VI) исследуемыми сорбентами установлено, что указанные катионы не уменьшают сорбцию U(VI) в исследуемом водном растворе в широком диапазоне их концентраций (25–200 мг/дм<sup>3</sup>) (рис. 8). С ростом концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-анионов и гумусовых кислот (ГК и ФК) наблюдается постепенное снижение степени извлечения U(VI) в результате образования анионных карбонатных

([UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, [(UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>), а также гумусовых комплексов U(VI) ([UO<sub>2</sub>L]) [24]. Следует отметить, что для образца Mg,Al-Cit сорбционная способность по отношению к U(VI) в присутствии значительных количеств макрокомпонентов выше, чем для других форм исследуемых СДГ.

**Влияние дозы сорбента на извлечение U(VI).** Расход сорбционных материалов влияет на эконо-



**Рис. 7.** ИК спектры образцов: 1 – Mg,Al-Cit, 2 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit, 3 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit после сорбции U(VI), 4 – лимонная кислота.



**Рис. 8.** Влияние неорганических и органических компонентов природных вод на извлечение U(VI) СДГ: а – Zn,Al-Cit, б – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit, в – Mg,Al-Cit, г – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit. C<sub>U(VI)</sub> = 1×10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, рН<sub>0</sub> 5.0, V/m = 500 см<sup>3</sup>/г, t<sub>сорб</sub> = 1 ч. 1 – Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>; 2 – HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 3 – фульвокислоты; 4 – гуминовые кислоты.

мическую и экологическую целесообразность их применения при дезактивации водных сред. Для оценки эффективности исследуемых сорбентов на примере образцов Mg,Al-Cit и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit нами рассмотрена возможность очистки реальных водных сред – природной поверхностной (рН<sub>0</sub> ≈ 6.9) и сточной шахтной (рН<sub>0</sub> ≈ 8.0) вод составов, приведенных выше. Определена степень извлечения U(VI) при дозах материалов 1 и 6 г/дм<sup>3</sup> и продолжительности сорбции 1 ч (табл. 4). Как видно, максимальное поглощение U(VI) из природной подземной воды (95.1%) наблюдается для Mg,Al-Cit при 6 г/дм<sup>3</sup>. Применение Mg,Al-Cit и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit в количестве 6 г/дм<sup>3</sup> для извлечения U(VI) из сточной шахтной воды позволяет достигать 77.8 и 53.3%, соответственно, что зна-

**Таблица 4.** Влияние дозы исследуемых сорбентов на степень извлечения U(VI) из реальных водных сред

Сорбент	Доза сорбента, г/дм <sup>3</sup>	Образец воды	R, %
Mg,Al-Cit	1	Природная	47.8
	6		95.1
	1	Шахтная	32.5
	6		77.8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Mg,Al-Cit	1	Природная	36.7
	6		69.2
	1	Шахтная	20.8
	6		53.3
Природный алюмосиликат [37]	1	Шахтная	1.9
	5		8.4

чительно выше, чем при использовании природного алюмосиликата (монтмориллонита) (1.9% при дозе 5 г/дм<sup>3</sup>) [25].

На основании полученных данных можно заключить, что, учитывая доступность синтеза исследованных сорбционных материалов на основе цитратных форм Zn,Al- и Mg,Al-СДГ и их магнитных нанокмозитов методом соосаждения, экологическую безопасность и эффективность, а также возможность полной автоматизации технологического процесса за счет применения магнитной сепарации (для магнитных форм), использование данных сорбентов в отличие от традиционных (ионообменных смол, природных алюмосиликатов) является перспективным для дезактивации от U(VI) больших объемов радиоактивно загрязненных вод даже при высоком содержании ионов щелочных и щелочноземельных металлов (до 200 мг/дм<sup>3</sup>).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cánovas C.R., Olías M., Nieto J.M. et al. // *Sci. Total Environ.* 2007. Vol. 373. P. 363.
2. Fan F.L., Qin Z., Bai J. et al. // *J. Environ. Radioact.* 2012. Vol. 106. P. 40.
3. Qiao W, Bai H., Tang T. et al. // *Colloids Surf. A.* 2019. Vol. 577. P. 118.
4. Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Пишико Г.Н. и др. // *Радиохимия.* 2018. Т. 60, № 3. С. 245–249.
5. Shou J., Jiang C., Wang F. et al. // *J. Mol. Liq.* 2015. Vol. 207. P. 216.
6. Koilraj P., Sasaki K. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4, N 1. P. 984.
7. Zhang X., Wang J., Li R. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52. P. 10152.
8. Zhang X., Ji L., Wang J. et al. // *Colloids Surf. A.* 2012. Vol. 414. P.220.
9. Kameda T., Takeuchi H., Yoshioka T. // *Colloids Surf. A.* 2010. Vol. 355. P. 172.
10. Пишико Г.Н., Косоруков А.А. Пузырная Л.Н., Гончарук В.В. // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 3. С. 257.
11. Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Kobets S.A. // *J. Water Chem. Technol.* 2013. Vol. 35, N 3. P. 104.
12. Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Гредина И.В., Музина Л.В. // *Радиохимия.* 2010. Т. 52, № 6. С. 553.
13. Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Румер И.А. и др. // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 5. С. 427.
14. Apelblat A. *Citric Acid.* Heidelberg: Springer, 2014. 357 p.
15. Berto S., Crea F., Daniele P.G. et al. // *Radiochim. Acta.* 2012. Vol. 100. P. 13.
16. Carlino S. // *Solid State Ionics.* 1997. Vol. 98. P. 73.
17. Zhang J., Zhang F., Ren L. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2004. Vol. 85, N 1. P. 207.
18. Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S. // *J. Catal.* 1986. Vol. 101. P. 352.
19. Tronto J., Crepaldi E.L., Pavan P.C. et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. Vol. 356. P. 227.
20. Li R., Wang J.J., Zhou B. et al. // *Sci. Total Environ.* 2016. Vol. 559. P. 121.
21. Ho Y.S., McKay G. // *Water Res.* 2000. Vol. 34, N 3. P. 735–742.
22. Tronto J., Reis M.J.D., Silverio F. et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. Vol. 65. P. 475–480.
23. Kobets S.A., Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N. // *J. Water Chem. Technol.* 2012. Vol. 34, N 6. P. 277.
24. Pshinko G.N. // *J. Water Chem. Technol.* 2009. Vol. 31, N 3. P. 163.
25. Пишико Г.Н., Пузырная Л.Н., Косоруков А.А., Гончарук В.В. // *Радиохимия.* 2010. Т. 52, № 3. С. 247.

# УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОТОКА ФОТОНОВ ИСТОЧНИКОВ НА ОСНОВЕ $^{153}\text{Gd}$

© 2020 г. Н. Ф. Демченко<sup>а,\*</sup>, А. В. Дудун<sup>а</sup>, М. М. Саликов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Научно-исследовательский институт атомных реакторов, 433510, Димитровград Ульяновской обл.,  
Западное шоссе, д. 9

\*e-mail: dem.nik.f@yandex.ru

Получена 27.03.2019, после доработки 22.04.2019, принята к публикации 29.04.2019

Разработаны установка и методика измерения потока фотонов источников на основе  $^{153}\text{Gd}$ , позволяющие проводить измерения потока фотонов в источниках ионизирующего излучения на основе  $^{153}\text{Gd}$  в диапазоне  $(10^8\text{--}10^{10})$  фотон $\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{ср}^{-1}$  с погрешностью не более 10%, что в полной мере соответствует современным требованиям медицины.

**Ключевые слова:** гадолиний-153, источники ионизирующего излучения, измерение потока фотонов

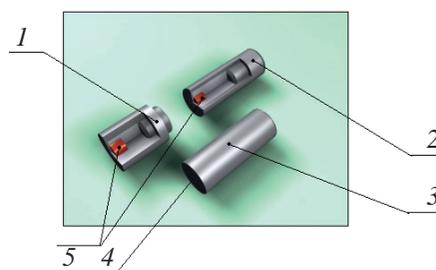
**DOI:** 10.31857/S0033831120010074

**Характеристики источников фотонов из оксида  $^{153}\text{Gd}$ .** В радиационной медицине источники ионизирующего излучения (ИИИ) – фотонного излучения – на основе радионуклида  $^{153}\text{Gd}$  используются в аппаратах (костные денситометры) для измерения содержания минеральных солей в скелете человека и при диагностике заболевания. При изготовлении ИИИ (в соответствии с ТУ 95 2576-95 ОКП 70 1221 7000, Гадолиний-153) используется препарат оксида гадолиния. Удельная активность  $^{153}\text{Gd}$  в препарате должна быть не менее 2.6 ТБк (70 Ки) на грамм гадолиния. Доля активности радиоактивных примесей  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{156}\text{Eu}$  и  $^{160}\text{Tb}$  в препарате не должна превышать:  $5\cdot 10^{-4}\%$ . Вклад активности других радионуклидов в активность препарата значительно меньше и поэтому не учитывается. Габаритные размеры активной части:  $d = 3$  мм,  $l \leq 2$  мм.

Эти ИИИ представляют собой герметичную капсулу из титанового сплава, внутри которой находится таблетка, спрессованная из порошка оксида  $^{153}\text{Gd}$ . Способ герметизации – аргонодуговая сварка. Основным параметром для потребителей таких ИИИ является поток фотонов [1]. Погрешность измерения этого параметра в медицинской практике не должна превышать 10%. В табл. 1 представлены значения потока фотонов для

различных типов ИИИ, выпуск которых налажен в НИИАР. Конструкция источника представлена на рис. 1.

**Исследования установки измерения потока фотонов гадолиниевых источников.** Установка потока гадолиниевых источников (УПГИ) была разработана и внедрена в НИИАР в тот момент, когда институт разрабатывал технологию и приступал к выпуску источников фотонов на основе  $^{153}\text{Gd}$ . Метрологические исследования УПГИ проводили совместно с ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Была разработана методика измерения (МИ) потока фотонов для источников на основе  $^{152}\text{Gd}$  [2]. Схема УПГИ представлена на рис. 2.



**Рис. 1.** Конструкция источников фотонов на основе  $^{153}\text{Gd}$ : 1 – ФГ153М12.410, 2 – ФГ153М12.110, 3 – ФГ153М11.410, 4 – рабочая поверхность ИИИ, 5 – оксид  $^{153}\text{Gd}$

**Таблица 1.** Значения потока фотонов для различных типов источников, выпускаемых в НИИАР

Тип источника	Активность, ГБк (Ки)	Поток фотонов с энергией 44 кэВ (рентгеновское излучение), $c^{-1} \cdot cр^{-1}$	Отношение потоков фотонов с энергиями 44 и 100 кэВ	Габаритные размеры, мм	
				<i>d</i>	<i>l</i>
ФГ153М11.410	37 (1)	$>1.2 \times 10^9$	$\geq 1.3$	16.0	5.7
ФГ153М12.110 <sup>а)</sup>	11.1 (0.3)	$>4.0 \times 10^8$	$\geq 1.3$	16.0	5.7
ФГ153М13.410	37 (1)	$>2.0 \times 10^9$	$\geq 1.3$	10.0	7.0

<sup>а</sup> Паспортизируются только по активности.

Спектр рентгеновского и гамма-излучения от реального ИИИ на основе  $^{153}\text{Gd}$  представлен на рис. 3.

Измерения на рентгеновском спектрометре ИИИ из  $^{153}\text{Gd}$  активностью от 0.3 до 1.0 Ки предполагают наличие необходимой геометрии, при которой расстояние от детектора до ИИИ должно составлять не менее 600 см. Из литературы хорошо известно, что рентгеновское излучение  $^{153}\text{Gd}$  ( $E_x = 41$  и  $47$  кэВ) при такой геометрии измерения значительно поглощается слоем воздуха [3]. При проведении длительных (прецизионных) измерений колебания давления воздуха, его температуры и конвекция воздуха в трубе-коллиматоре весьма неблагоприятно сказываются (как это было выявлено при испытаниях УПГИ) на результатах определения потока фотонов. Поэтому измерительная установка УПГИ представляет собой весьма сложное устройство, которое включает в себя рентгеновский спектрометр 2 (рис. 2) на базе детектора БДРК-25 и трубу-коллиматор 6. Труба-коллиматор имеет устройства, которые обеспечивают в ней необходимый вакуум ( $P = 1$  Па) при измерениях.

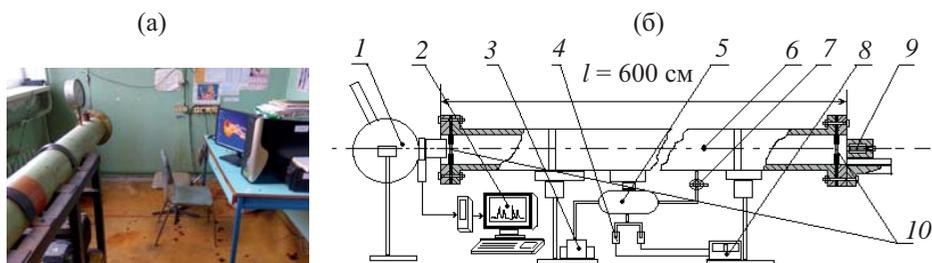
В состав установки входят также форвакуумный насос 3, термодатный манометрический преобразователь 4, вакуумный ресивер 5, вакуумный вентиль 7 и измерительный прибор (вакуумметр) 8.

В трубе-коллиматоре 6 (рис. 2) есть устройства, которые позволяют закреплять «окошки» (фильтры) 10 из разных материалов, а также обеспечить крепление держателя с ИИИ из  $^{153}\text{Gd}$ .

Исследования, проведенные нами с фильтрами из различных материалов и разной толщины, показывают, что полный спектр на УПГИ от  $^{153}\text{Gd}$  можно получить, используя фильтр из нержавеющей стали. В нашем случае это фильтр толщиной  $d = 0.3$  мм, который мы стали использовать в дальнейшем для УПГИ. При метрологических исследованиях (при калибровке) УПГИ были получены результаты, представленные в табл. 2 и 3.

В настоящее время установка не претерпела никаких изменений, менялись только детекторы, многоканальные анализаторы импульсов, датчики и некоторые узлы вакуумной системы на новые.

**Методика измерения потока фотонов гадолиниевых источников.** Измерения потока фото-



**Рис. 2.** Схема УПГИ. а – внешний вид, б – состав УПГИ. 1 – детектор БДРК-25, 2 – рентгеновский спектрометр на основе платы SBS-55, 3 – форвакуумный насос, 4 – термодатный манометрический преобразователь ПМТ-2, 5 – вакуумный ресивер, 6 – труба-коллиматор, 7 – вакуумный вентиль, 8 – измерительный прибор (вакуумметр), 9 – источник рентгеновского излучения из  $^{153}\text{Gd}$  в держателе, 10 – фильтр в специальном устройстве.

нов от источников выполняют методом сравнения с мерой потока фотонов – эталонным источником фотонного излучения (табл. 4) не ниже второго разряда, тип которого соответствует типу измеряемого источника. Диапазон измерения потока фотонов рентгеновского и гамма-излучений составляет от  $10^8$  до  $10^{10}$  фотон·с<sup>-1</sup>·ср<sup>-1</sup> [2].

Расчёт потока фотонов  $F_{\text{изм}}^{44}$  рентгеновского излучения от источника проводится по формуле:

$$F_{\text{изм}}^{44} = K_t F_{\text{эт}}^{44} \frac{N_{\text{изм}}^{44}}{N_{\text{эт}}^{44}}, \quad (1)$$

где  $F_{\text{эт}}^{44}$  – значение потока фотонов рентгеновского излучения от эталонного источника (из свидетельства о поверке ИИИ), фотон·с<sup>-1</sup>·ср<sup>-1</sup>;  $N_{\text{изм}}^{44}$ ,  $N_{\text{эт}}^{44}$  – средние значения сумм скоростей счета в пике полного поглощения в области 40–50 кэВ для паспортизируемого источника и эталона соответственно;  $K_t$  – коэффициент, учитывающий радиоактивный распад радионуклида в эталонном источнике.

Поток фотонов гамма-излучения ( $F_{\text{изм}}^{100}$ ) рассчитывают по той же формуле (2), заменяя значения параметров  $F_{\text{эт}}^{44}$ ,  $N_{\text{изм}}^{44}$  и  $N_{\text{эт}}^{44}$  на значения  $F_{\text{эт}}^{100}$ ,  $N_{\text{изм}}^{100}$  и  $N_{\text{эт}}^{100}$  для энергий 97 и 103 кэВ соответственно.

Суммарный поток фотонов  $F_{\text{изм}}$  вычисляют по формуле:

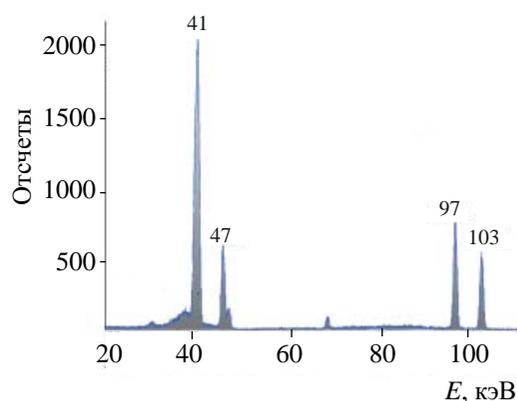


Рис. 3. Спектр рентгеновского и гамма-излучения ИИИ на основе  $^{153}\text{Gd}$ .

$$F_{\text{изм}} = F_{\text{изм}}^{44} + F_{\text{изм}}^{100}. \quad (2)$$

Отношение потока фотонов рентгеновского излучения к потоку фотонов гамма-излучения ( $G$ ) вычисляют по формуле

$$G = \frac{F_{\text{изм}}^{44}}{F_{\text{изм}}^{100}}, \quad (3)$$

Относительную стандартную неопределенность  $U_A$ , имеющую случайный характер (неопределенность типа А), принимают равной среднеквадратическому отклонению (СКО)  $SF$  и рассчитывают по формуле

Таблица 2. Значение средних эффективностей УПГИ

Диапазоны энергий, кэВ	Скорость счёта фонового излучения, с <sup>-1</sup>	Средняя эффективность регистрации <sup>а</sup>	Погрешность, %
39.27–51.83	≤0.009	$2.8 \times 10^{-7}$	8
95.27–98.57	≤0.002	$3.7 \times 10^{-8}$	8
101.05–105.02	≤0.001	$3.3 \times 10^{-8}$	8

<sup>а</sup> Эффективность УПГИ определяли по отношению к потоку фотонов в 1 ср. Рабочий эталон – источник типа ФГ153М13.410 № Э 2/1 (свидетельство о поверке № 1149/11) располагался в установке, где обеспечивался вакуум ( $P = 1$  Па).

Таблица 3. Метрологические характеристики УПГИ

Параметр	Значение
Погрешность измерения пока фотонов для уровня доверительной вероятности $P = 0.95$ , %	10
Диапазон энергии регистрируемого гамма-излучения, кэВ	40–105
Время установления рабочего режима, мин	30
Время непрерывной работы, ч	8
Диапазон измеряемого потока фотонов, с <sup>-1</sup> ·ср <sup>-1</sup>	$10^8$ – $10^{10}$

**Таблица 4.** Паспортные значения рабочего эталона типа ФГ153М13.410 № Э 2/1

Энергия, кэВ	Поток фотонов, фотон·с <sup>-1</sup> ·ср <sup>-1</sup>	Погрешность потока ( $P = 0.95$ ), %
$E_{\text{эфф}} = 44$ кэВ	$2.77 \times 10^9$	4
$E_{\text{эфф}} = 100$ кэВ	$1.52 \times 10^9$	4

$$U_A = SF, \quad (4)$$

где  $SF$  – относительное СКО результата измерений потока фотонов, %.

Значения СКО для рентгеновского излучения  $SF_{\text{ИЗМ}}^{44}$  и для гамма-излучения  $SF_{\text{ИЗМ}}^{100}$  вычисляются по следующим формулам:

$$SF_{\text{ИЗМ}}^{44} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (N_{k \text{ ИЗМ}}^{44} - N_{\text{ИЗМ}}^{44})^2}{(N_{\text{ИЗМ}}^{44})^2 M_{\text{ИЗМ}} (M_{\text{ИЗМ}} - 1)} + \frac{\sum_{k=1}^N (N_{k \text{ ЭТ}}^{44} - N_{\text{ЭТ}}^{44})^2}{(N_{\text{ЭТ}}^{44})^2 M_{\text{ЭТ}} (M_{\text{ЭТ}} - 1)}}, \quad (5)$$

$$SF_{\text{ИЗМ}}^{100} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (N_{k \text{ ИЗМ}}^{100} - N_{\text{ИЗМ}}^{100})^2}{(N_{\text{ИЗМ}}^{100})^2 M_{\text{ИЗМ}} (M_{\text{ИЗМ}} - 1)} + \frac{\sum_{k=1}^N (N_{k \text{ ЭТ}}^{100} - N_{\text{ЭТ}}^{100})^2}{(N_{\text{ЭТ}}^{100})^2 M_{\text{ЭТ}} (M_{\text{ЭТ}} - 1)}}, \quad (6)$$

где  $M_{\text{ИЗМ}}$ ,  $M_{\text{ЭТ}}$  – число измерений соответственно измеряемого и эталонного источников.

Относительную стандартную неопределенность, обусловленную присутствием неисключенных остатков систематических погрешностей (неопределенность типа В),  $U_B$ , %, рассчитывают по формуле

$$U_B = \frac{\theta}{1.1\sqrt{3}}, \quad (7)$$

где  $\theta$  – граница относительной систематической погрешности результата измерений потока фотонов для  $P = 0.95\%$ :

$$\theta = 1.1 \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2}, \quad (8)$$

где  $\theta_1$  – относительная погрешность потока фотонов эталонного источника (приведена в свидетельстве о поверке и не должна превышать  $\pm 5\%$ );  $\theta_2$  – относительная погрешность, связанная с неточностью установки контейнера-держателя с измеряемым источником, не более 1%;  $\theta_3$  – относительная погрешность, связанная с нестабильностью установки, не более 1%.

Далее рассчитывают относительную суммарную стандартную неопределенность  $U_c$  по формуле

$$U_c = \sqrt{U_A^2 + U_B^2}. \quad (9)$$

Затем вычисляют относительную расширенную неопределенность  $U_{0.95}$ , %, при коэффициенте охвата  $k = 2$  по формуле

$$U_{0.95} = 2U_c. \quad (10)$$

Далее рассчитывают относительную расширенную неопределенность (при коэффициенте охвата  $k = 2$ ) для общего потока фотонов,  $UF_{\text{ИЗМ}}$ , %, по формуле

$$UF_{\text{ИЗМ}} = 1/F \sqrt{[F_{\text{ИЗМ}}^{44} U_{0.95}(F_{\text{ИЗМ}}^{44})]^2 + F_{\text{ИЗМ}}^{100} U_{0.95}(F_{\text{ИЗМ}}^{100})^2}, \quad (11)$$

где  $U_{0.95}(F_{\text{ИЗМ}}^{44})$ ,  $U_{0.95}(F_{\text{ИЗМ}}^{100})$  – относительная расширенная неопределенность, %, для потоков фотонов рентгеновского и гамма-излучения, соответственно.

В завершение рассчитывают относительную расширенную неопределенность при коэффициенте охвата  $k = 2$  для отношения потоков фотонов рентгеновского и гамма-излучения,  $UG$ , %, по формуле фотонов,  $UF_{\text{ИЗМ}}$ , %, по формуле

$$U_{0.95}G = 1/F \sqrt{[U_{0.95}(F_{\text{ИЗМ}}^{44})]^2 + U_{0.95}(F_{\text{ИЗМ}}^{100})^2}, \quad (12)$$

В табл. 4 приведены паспортные значения образцового источника (рабочего эталона) № Э 2/1 типа ФГ153М13.410. Все рабочие эталоны проходят периодическую поверку в метрологическом центре ВНИИМ им. Д. И. Менделеева в Санкт-Петербурге.

## ВЫВОДЫ

Разработанная установка и методика измерения потока фотонов источников на основе  $^{153}\text{Gd}$  по-

зволили успешно проводить паспортизацию этой продукции, выпускаемой в России. В настоящее время ИИИ такого типа широко применяются в клиниках России и за рубежом. В начале каждой поставки на рынок фотонных ИИИ из  $^{153}\text{Gd}$ , как правило, проводят сличительные эксперименты по определению основного параметра ИИИ (в данном случае потока фотонов).

Заказчику также предоставляются свидетельства о калибровке средств измерения. Участники сличения результатов измерения также обмениваются результатами МИ. Такие эксперименты нами были проведены с фирмой Amersham (Англия). Они подтверждают достоверность наших результатов в пределах заявленной нами погрешности измерений. Созданные в НИИАР установка и методика измерения позволяют проводить измерения потока фотонов в ИИИ на основе  $^{153}\text{Gd}$  в диапазоне ( $10^8$ – $10^{10}$ ) фотон·с $^{-1}$ ·ср $^{-1}$  с погрешностью не

более 10%, что в полной мере соответствует современным требованиям медицины.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радионуклидные источники ионизирующего излучения и препараты: Каталог. Димитровград: НИИАР, 2004.
2. Демченко Н.Ф., Дудун А.В., Кондаурова Г.И. Типовая методика выполнения измерений. Определение потока фотонов от закрытых радионуклидных источников на основе радионуклида гадолиний-153: Регистрационный номер в Реестре методик ГНЦ НИИАР № 855. Димитровград: НИИАР, 2010.
3. Машкович В.П. Защита от ионизирующего излучения: Справ. пособие. М.: Атомиздат, 1980.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СООСАЖДЕНИИ С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2020 г. Е. В. Поляков<sup>а,\*</sup>, И. В. Волков<sup>а</sup>, А. А. Иошин<sup>а,б</sup>, М. Я. Чеботина<sup>в</sup>, В. П. Гусева<sup>в</sup>

<sup>а</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

<sup>б</sup> НПП «Эксорб», 620027, Екатеринбург, пер. Красный, д. 8б-11

<sup>в</sup> Институт экологии растений и животных УрО РАН, 620144, Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 202

\* e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Получена 14.08.2018; после доработки 13.02.2019; принята к публикации 20.02.2019

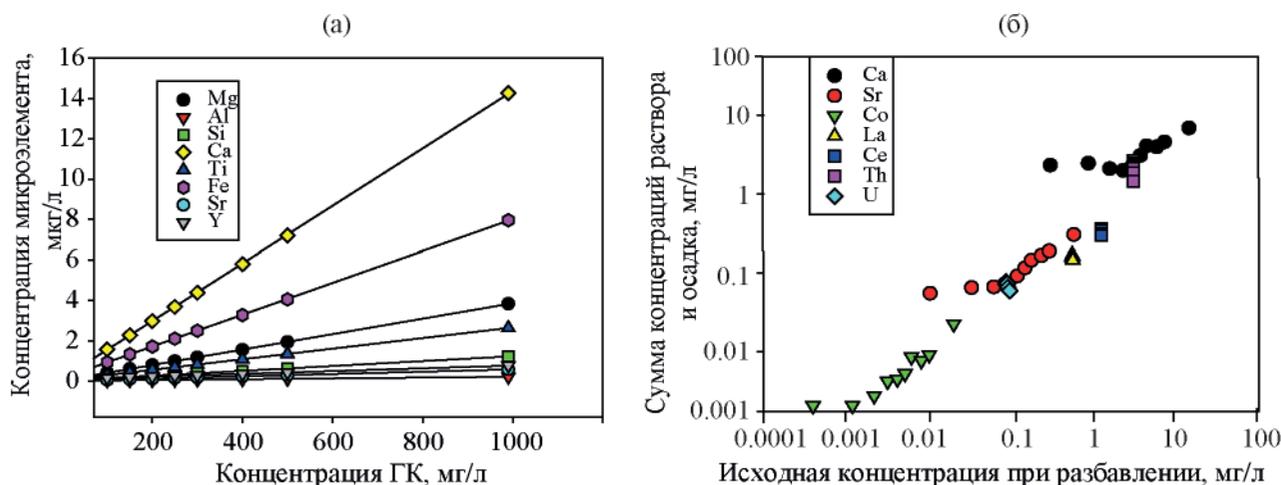
На примере данных по сорбции–соосаждению микроэлементов, имитирующих продукты коррозии, активации, деления обсуждается характер изотерм сорбции катионов (М) природными гуминовыми кислотами (ГК). Показано, что зависимость коэффициента распределения микроэлемента ( $K_d$ ) от отношения массы к объёму раствора ГК в области концентраций ГК 10–990 мг/л объясняется протеканием в сорбционной системе двух параллельных процессов: конкурентной сорбции ионов М и Са(II) осадком ГК и образования несорбирующегося ( $K_d < 10$  мл/г) комплекса между ионом М и высокомолекулярными органическими соединениями, остающимися в растворе после осаждения ГК. Приведены данные оптической спектроскопии растворов ГК и растворов над осадком твёрдой ГК, показывающие присутствие в растворе высокомолекулярных органических соединений с максимумом при  $220 \pm 20$  нм и плечом при  $264 \pm 30$  нм, характерными для фульвокислот. Предложена вероятная схема взаимодействия катионов сорбата с осадком ГК и сопутствующими молекулами фульвокислот. Впервые приведены данные по изотопообменному выделению трития (ТНО) из водных растворов осадками ГК.

**Ключевые слова:** микроэлементы, радионуклиды, тритий, гуминовая кислота, соосаждение, фульвокислота, комплексобразование, конкурентная сорбция, модель

**DOI:** 10.31857/S0033831120010086

Гуминовые кислоты (ГК) выступают в качестве активных органических переносчиков ионов микроэлементов, их радионуклидов в водных и почвенных растворах [1–4]. Особенностью химического поведения ГК в растворах является их «дуализм», состоящий в проявлении свойств высокомолекулярных ионных комплексов с кислотными центрами различной силы и редокс-группами, а также свойств коллоидных растворов, склонных к коагуляции в результате протонирования преимущественно в кислых растворах [5–9]. Гуминовые вещества привлекают внимание не только необходимостью знания физико-химического и геохимического поведения продуктов их связывания с ионами в растворах, но возможностью управления процессами массопереноса радионуклидов и самопроизвольной очистки объектов природной среды на принципах зелёной химии и конкурентной сорбции [2, 3, 10, 11], при создании сорбционных

барьеров переносу радионуклидов [12]. В процессе глобального накопления и переноса долгоживущих техногенных радионуклидов большой вклад вносит миграция радионуклидов цезия-137, стронция-90, трития, изотопов урана, трансурановых элементов, других долгоживущих радионуклидов. Эти радионуклиды возникают и сопутствуют ядерно-топливным циклам, способны попадать в окружающую среду при техногенных катастрофах, испытаниях ядерного оружия, технологических операциях, при хранении. Эффективность их связывания определяют кислотно-основные свойства гуминовых кислот [9, 13–15]. Роль ГК в переносе этих и подобных им по химическим свойствам радионуклидов в водной среде является важной самостоятельной задачей, решение которой позволит более детально оценивать технологические возможности устранения последствий радиоактивных аварий, прогнозировать рассеяние и ло-



**Рис. 1.** а – Изменение состава растворов ГК по отдельным элементам в процессе разбавления и б – соотношение концентрации элементов в исходных растворах ГК при различных способах оценки концентрации микроэлементов в фазах. Ось абсцисс: концентрация установлена путём вычисления степени разбавления исходного раствора ГК известного состава; ось ординат: концентрация установлена путём суммирования содержания элемента в фильтрате и осадке.

кализацию радионуклидов в окружающей среде. Так, ионы Sr(II) образуют устойчивые комплексы с гуминовыми кислотами в нейтральной и щелочной средах [16]. Их равновесные характеристики сорбции зависят от степени заполнения обменных центров ГК и уровня концентрации носителя Sr(II), ионов-аналогов в растворе, кислотности среды. Зависимость коэффициента распределения Sr(II) от начальной концентрации ГК при соосаждении заставляет предположить возможность образование ионами стронция несорбирующегося или слабо сорбирующегося комплекса с продуктами кислотного гидролиза ГК [17, 18]. Эти факты и предположения требуют уточнения на примере широкого круга микроэлементов с несхожим физико-химическим поведением [19, 20]. Целью работы являлось получение и анализ изотерм сорбции–соосаждения представительной многозарядных катионов элементов, установление химической природы продуктов комплексообразования в раствора ГК, формулировка на этой основе сорбционной модели взаимодействия микроэлементов сорбата при соосаждении с ГК.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении сорбционных экспериментов использовали раствор катионов, получаемый после растворения навески монацита в аликвоте сер-

ной кислоты [17]. Рабочие растворы с переменной концентрацией природной гуминовой кислоты готовили в пробирках из стекла путём введения дозатором (БИОНИТ Proline Plus 1000) аликвот с раствором катионов в среду ГК различной концентрации. Использовали ГК природного происхождения из района г. Салехарда Тюменской области, состав которой отвечал следующей концентрации основных элементов (мас%): С 62.0, Н 4.3, N 1.4, О 32.5. Природные растворы ГК этого типа является гидрокарбонатно-хлоридно-натриевой слабо-минерализованной водой, содержат 700–1050 мг/л гуминовых кислот, а также нейтральные и кислые битумы [21]. В таблице приведён состав главных элементов ГК, использованной нами в исследованиях.

Для подготовки сорбционных экспериментов в ёмкости 60 мл из полиэтилена высокого давления добавляли в разных пропорциях исследуемый раствор с концентрацией ГК 990 мг/л и дистиллированную воду так, чтобы концентрация ГК менялась, а общий объём после смешения составлял 49 мл. Затем в каждую ёмкость вносили аликвоту раствора микроэлементов, полученного после сернокислотного вскрытия и растворения навески монацита. Принятая процедура вытеснения серной и фосфорной кислот соляной кислотой обеспечивала последующее присутствие свободных сульф-

фат- и фосфат-анионов на уровне менее 1–10 мг/л. Объем раствора  $V$  в каждой ёмкости составлял 50 мл, pH растворов поддерживали в диапазоне 1.5–2.0 при 23°C (измерение на pH-метре «Анион»). Состав исходных растворов по содержанию как части микроэлементов, так и ГК изменяли путем разбавления (рис. 1а). После подкисления и образования суспензии ГК ёмкости с растворами в закрытом виде выдерживаем 2 сут при периодическом перемешивании. Затем осадок ГК в каждом растворе отделяли фильтрованием на бумажном фильтре «синяя лента». Полученные фильтраты анализировали на содержание 30 микроэлементов на масс-спектрометре в режиме TotalQuant. Для определения массы сорбированных осадками ГК микроэлементов фильтры с ГК сушили на воздухе, озоляли в платиновых тиглях на воздухе при 500°C. Остатки от озоложения обрабатывали 1 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  ос.ч. и доводили объем исследуемого раствора до 50 мл бидистиллированной водой. В приготовленных растворах измеряли концентрацию выбранных элементов в условиях, аналогичных определению состава исходного раствора и фильтратов. Масс-спектрометрический анализ выполняли на приборе ELAN 9000, устанавливая начальную ( $C_H$ ) конечную ( $C_K$ ) концентрации каждого из микроэлементов в анализируемых растворах и их концентрацию в осадке ГК ( $C_{ГК}$ ) без разбавления. По результатам определения этих величин, пересчитанных на массовую концентрацию микроэлемента в единице объема исходного исследуемого раствора, вычисляли степень сорбции микроэлемента ( $S$ ) по разнице в составе растворов до и после соосаждения с протонированной гуминовой кислотой [ $S(1)$ ] и по соотношению содержания микроэлемента в твердой и жидкой фазах [ $S(2)$ ]:

$$S(1) = (C_H - C_K); S(2) = C_{ГК}/(C_K + C_{ГК}). \quad (1)$$

Погрешность определения концентрации микроэлемента в растворе составляла не более 5%. Сравнение результатов определения величины сорбции обеими способами (1) показало, что вычисление по методу  $S(2)$  содержат наименьшую препаративную погрешность [22]. Погрешность вызвана тем, что при установлении начальной концентрации в растворах  $C_H$  путём разбавления раствора ГК (рис. 1а), в области низких концентраций микроэлементов возникает систематиче-

ское смещение уровня концентрации, связанное с буферными свойствами гуминовых кислот при введении химических элементов с аликвотой раствора микроэлементов; поэтому увеличение степени разбавления ниже определённого предела не приводит к существенному уменьшению концентрации микроэлементов в растворе для отдельных элементов (например, Се, U, Th и др.; рис. 1б).

Концентрацию трития в растворах ГК измеряли с использованием образцового радиоактивного раствора (ОРР, ВНИИФТРИ) тритированной воды ТНО с содержанием радионуклида  $10^6$  Бк/г. Стеклоанную ампулу с тритием объёмом 10 мл разбавляли в 1 л дистиллированной воды, полученная активность радионуклида составляла 966 Бк/мл или 9500 имп/(мин·мл) в условиях измерения. Рабочий раствор готовили разбавлением раствора ОРР в 25 раз. Полученный раствор разливали по 250 мл в плоскодонные колбы из стекла и отбирали из них по 1 мл тритиевой воды во флаконы из не содержащего калий стекла для установления исходной активности трития в каждой колбе. В раствор добавляли различное количество ГК. Один раствор оставляли без введения ГК (контроль). Значение pH приготовленных растворов составляло 7.5. Колбы закрывали притёртыми пробками и помещали в вытяжной шкаф до окончания эксперимента. Для исследования поглощения трития гуминовой кислотой из каждой колбы отбирали по 10 мл раствора в стеклянные стаканы на 50 мл и осаждали гуминовую кислоту прибавлением аликвоты 50 мкл 6 моль/л  $\text{HCl}$ . После 30–40 мин отстаивания раствор фильтровали через фильтр «синяя лента». В контрольный раствор также добавляли аналогичный объем  $\text{HCl}$  для учёта изменения эффективности измерения скорости счёта вследствие гашения от внесения кислоты. Значения pH отфильтрованных растворов составляли во всех вариантах опыта 1.5–2.0. Из фильтрата отбирали три параллельных пробы раствора по 1 мл в стеклянные флаконы для измерения  $\beta$ -активности. При проведении измерения трития объем использованной сцинтилляционной жидкости ЖС-8 на один флакон составлял 11 мл. Измерения проб проводили на спектрометрической установке DELTA-300. Пробы «стабилизировали», выдерживая в приборе 2 ч. Время трёхкратного измерения каждой пробы составляло 10 мин, обеспечивая

относительную погрешность измерения скорости счёта не выше 3%. В процессе обработки данных по скорости счёта вводили поправку на изменение концентрации трития в экспериментальных растворах за счёт их разбавления водой и изменения кислотности [23].

Для записи оптических спектров пропускания нейтральных гуматных растворов различной степени разбавления, а также фильтратов, полученных после кислотного осаждения и отделения осадков ГК при pH 1.5–2.0, использовали спектрофотометр SpectraMax Plus 384 Absorbance Microplate Reader (Molecular Devices). Оптическую плотность исследуемых растворов определяли относительно дистиллированной воды. Для получения фильтратов нейтральные растворы ГК с разной концентрацией подкислили 0.1 мл раствора 6 моль/л HCl до pH 1.5–2, осадки ГК отфильтровали, фильтраты разбавляли дистиллированной водой и выполняли измерения. Это давало возможность проследить зависимость оптической плотности исследуемых растворов ГК от концентрации в них основного компонента – гуминовых кислот, установить связь между концентрацией и оптической плотностью нейтральных растворов ГК и относительной концентрацией растворимых в кислоте форм органического углерода, остающихся в фильтратах после отделения осадка ГК (фульвокислот ФК, нейтральных и кислых битумов). Размер и заряд коллоидных частиц ГК определяли на приборе динамического светорассеяния и электрофореза Zetasizer Nano ZS Particle Analyzer (Malvern Instruments).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что выделение ГК из природных образцов почвы, донных отложений, торфа, угля могут заметно различаться минеральным составом выделяемых ГК. Это связано с тем, что кислотная и щелочная обработка гумусовых веществ приводит к удалению из фракции ГК неорганических катионов и анионов, выполняющих роль стабилизаторов размера, формы и заряда молекулярных и коллоидных частиц ГК [24]. Выбранный нами источник гуминовых кислот благодаря отсутствию заметных количеств фульвокислот в своём составе позволял исследовать поведение ГК без дополнительных процедур химической очистки. Подобно

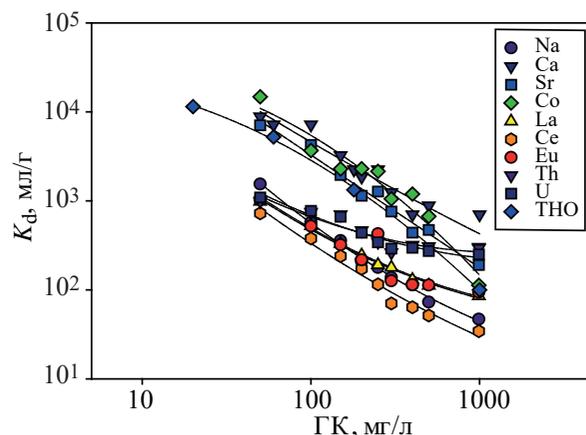
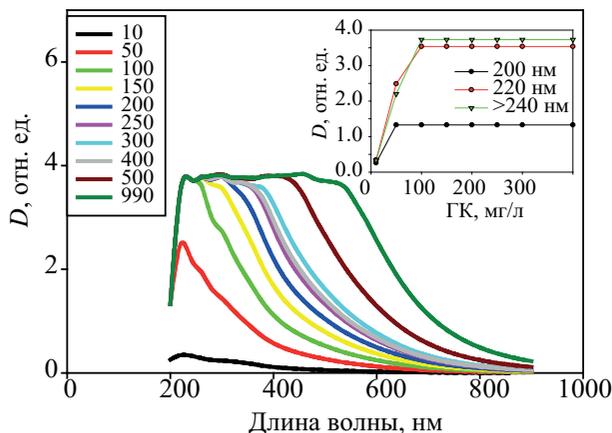


Рис. 2. Пример экспериментальных изотерм соосаждения микроэлементов с осадком ГК. pH 1.8, 23°C. Пояснения в тексте.

соосаждению микроэлементов с гидроксидами [25] коэффициент распределения ( $K_d$ ) гуматных комплексов микроэлементов между раствором и осадком ГК определяется тем pH, при котором происходило их соосаждение с гуминовой кислотой, а также концентрацией растворённого органического углерода [18]. Пример экспериментальной зависимости  $K_d$  при соосаждении микроэлементов от общей (начальной, до осаждения) концентрации ГК в исходном растворе минеральной воды приведён на рис. 2. Учитывая, что гуминовые кислоты практически нерастворимы при pH 1.5–2, наблюдаемая зависимость  $K_d$ –[ГК] может быть вызвана существованием в растворе после отделения осадка ГК несорбирующегося или слабо сорбирующегося комплекса микроэлементов с теми формами органического углерода, которые остаются в фильтрате после отделения осадка ГК. Согласно данным таблицы, к растворимым в кислоте органическим соединениям углерода принадлежат ФК, и в меньшей степени нейтральные и кислые битумы. Другой вероятной причиной наблюдаемых зависимостей  $K_d$ –[ГК] может быть конкурентная сорбция осадком катионов и, прежде всего, ионов Ca(II), присутствующих в фильтрате в макроконцентрациях (рис. 1а).

Принятая методика исследования сорбционных равновесий позволяет следующим образом описать возникающие конкурентные реакции с участием катиона М и катиона- конкурента Ca(II):





**Рис. 3.** Спектры изменения оптической плотности ( $D$ ) растворов природной ГК различной концентрации, pH 7.8, 23°C. Цифры у точек – концентрации ГК, мг/л;  $D$  – оптическая плотность раствора.

$$M_{\text{aq}} = \bar{Ca} = Ca_{\text{aq}} + \bar{M}, K_1 = [Ca_{\text{aq}}][\bar{M}]/[M_{\text{aq}}][\bar{Ca}],$$

$$M_{\text{aq}} + A\Phi = M(\text{ФК})_{\text{aq}}, \beta(M) = [M(\text{ФК})_{\text{aq}}]/[M_{\text{aq}}][\text{ФК}], \quad (3)$$

где символ черты указывает на принадлежность к твёрдой фазе сорбента, индекс aq указывает на состояние акваиона  $M$  в растворе,  $K_1$  – концентрационная константа сорбции ионов  $M$  активными

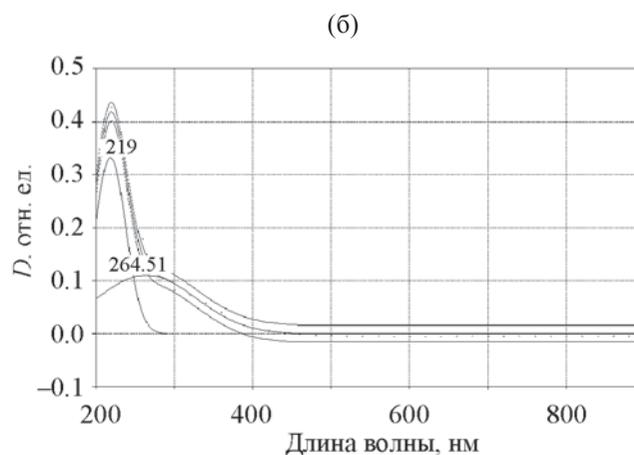
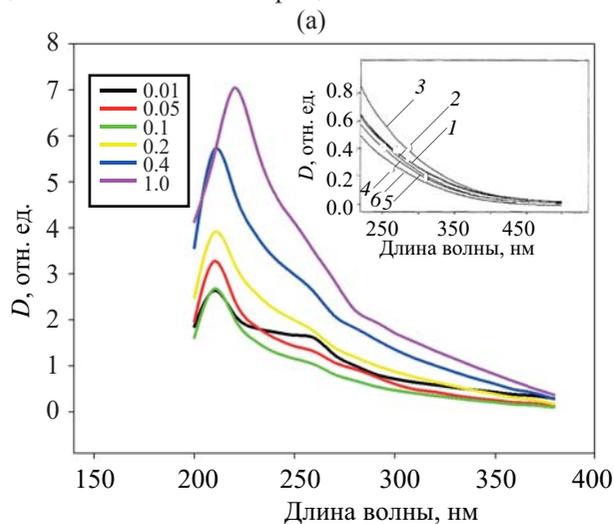
группами гуминовой кислоты,  $K_2$  – константа, характеризующая конкурентную сорбцию микроэлемента Ca-формой ГК в концентрационном приближении,  $\beta(M)$  концентрационная константа образования комплекса  $M(\text{ФК})_{\text{aq}}$  с лигандом, представляющим собой молекулы ФК в кислом растворе над осадком ГК. Предполагается, что этот комплекс не сорбируется твёрдой фазой ГК. Комбинируя уравнения (2) и (3), можно представить предполагаемые реакции конкурентной сорбции ионов  $M$  и  $Ca(II)$  активными группами ГК в следующем виде:

$$K_d(M) = \frac{[\bar{M}]}{\{[M_{\text{aq}}] + M(\text{ФК})_{\text{aq}}\}} = K_1(M)/\{1 + \beta(M)[\text{ФК}]\},$$

$$K_d(M, Ca) = K_1(M, Ca)(1 + \beta(Ca)[\text{ФК}])/\{1 + \beta(M)[\text{ФК}]\},$$

$$K_d(M, Ca) = K_d(M)/K_d(Ca), K_1(M, Ca) = K_1(M)/K_1(Ca). \quad (4)$$

Для установления состава кислоторастворимых соединений органического углерода в природной воде было выполнено спектрофотометрическое исследование растворов минеральной воды, продуктов её разбавления бидистиллированной водой и кислых фильтратов после отделения ГК из природной воды при pH 1.8. Характер оптических спектров исследуемых растворов показал, что использованный нами природный раствор является



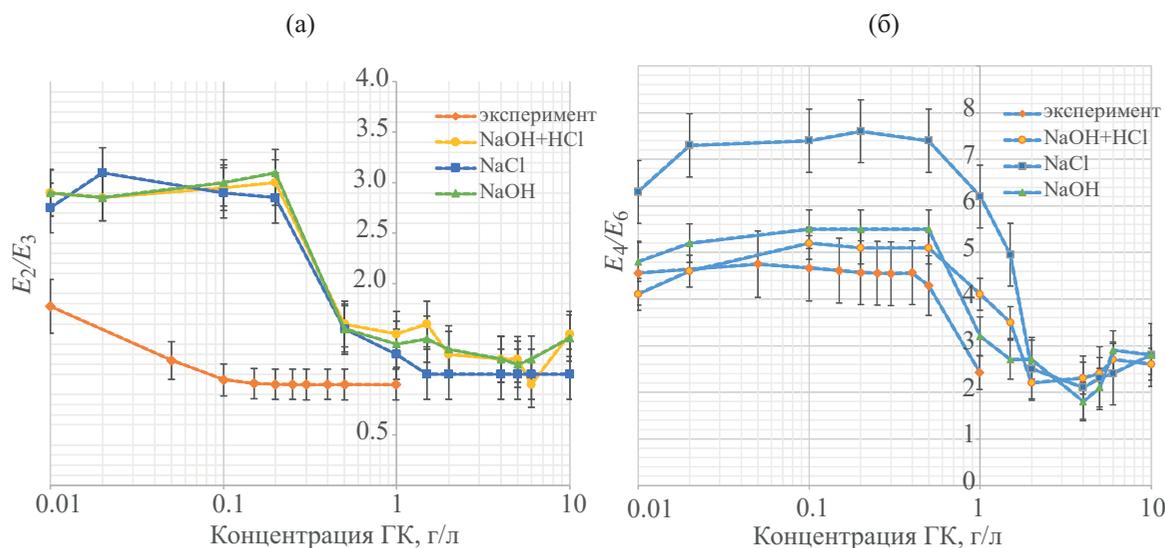
**Рис. 4.** а – Спектры изменения оптической плотности фильтратов, полученных после осаждения ГК различной концентрации, pH 1.8, 23°C. Числа на графике – значения степени разбавления фильтрата после осаждения ГК с концентрацией 990 мг/л, отн. ед. На вставке – оптические спектры поглощения природных ФК различного происхождения с близкой к фильтратам концентрацией [31]. б – оптический спектр фильтрата при разбавлении 0.4 и его разложение на две составляющих по программе PeakFit. Точки – экспериментальный спектр, линии – результат разложения спектра на две составляющие;  $R^2$  – коэффициент детерминации, SE – стандартная погрешность линеаризации,  $F$ -статистика ( $R^2 = 0.994$ ; SE = 0.008;  $F = 1048$ ). Номера кривых на вставке – источник ФК [31]: 1 – пахотные земли интенсивного пользования, 2 – луга интенсивного пользования, 3 – земли переходного от пахотных к луговым типа, 4 – луга длительного пользования, 5 – луг, 6 – ольховое болото.

Состав минеральной воды скважины 37РЭ г. Салехард, pH 7.8 (методики анализа приведены в [21])

Ион, параметр	Концентрация, мг/л; значение	Примечания
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.05	
(K,Na) <sup>+</sup>	0.18	
Mg <sup>2+</sup>	0.01	
Ca <sup>2+</sup>	0.02	
Cl <sup>-</sup>	0.30	
Br <sup>-</sup>	4.20	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.14	
F <sup>-</sup>	1.0	I <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> не обнаружены
<i>Eh</i> , мВ	350	
Сухой остаток	2.10	
Нейтральные битумы	2.1	Экстракция в хлороформ при pH 7, взвешивание воздушно-сухого остатка после отгонки экстрагента
Кислые битумы	1.5	Экстракция в хлороформ при pH 3, взвешивание воздушно-сухого остатка после отгонки экстрагента
Гуминовые кислоты	990.0	Осаждение серной кислотой при pH 2, взвешивание воздушно-сухого остатка после отгонки экстрагента
ХПК минеральной воды, мг О/л	1040–1060	
ХПК раствора после осаждения ГК при pH 2, мг О/л	5.0	Расчётная оценка содержания ФК по данным ХПК – 4.0 мг/л

типичным представителем гуминовых кислот, коллоидно-химические свойства которых усиливаются с увеличением концентрации ГК [26–30]. На рис. 3, 4 показаны спектры поглощения нейтральных растворов ГК различной степени разбавления, а также оптические спектры кислых фильтратов, выделенных после осаждения ГК из минеральной воды при pH 1.8. В состав фильтратов, по данным таблицы, входят ФК и в меньшей степени нейтральные и кислые битумы. На рис. 5 приведены зависимости эмпирических коэффициентов адсорбции ( $E_2/E_3$ ,  $E_4/E_6$ ), рассчитанные нами из спектральных характеристик ГК минеральной воды (pH 7.8) по методике [26], в сравнении с аналогичными данными для ГК почвенного происхождения [28]. Коэффициент  $E_2/E_3$  представляет собой отношение адсорбции на длинах волн 250 и 365 нм и характеризует степень гумификации и величину молекулярной массы ГК ([26] и ссылки в этой работе). Коэффициент  $E_4/E_6$  – индекс гумификации – вычисляют как отношение адсорбции на длинах волн 465 нм и 665 нм и интерпретируют аналогично коэффициенту  $E_2/E_3$ . Из приведённых на рис. 5

экспериментальных зависимостей видно, что оба коэффициента адсорбции качественно характеризуют одну и ту же тенденцию к уменьшению с ростом концентрации ГК. Такое изменение говорит об увеличении молекулярной массы макромолекул с ростом концентрации ГК. Подобие оптических спектров сравниваемых типов ГК позволяет заключить, что исследуемые нами ГК обладают относительно более высокой степенью полимеризации, которая понижается при разбавлении растворов ГК (рис. 5). С ростом концентрации ГК оптическая плотность растворов возрастает, занимая весь оптический диапазон при концентрации ГК 900 мг/л и более (рис. 3). Соблюдение закона Бугера–Ламберта–Бера как для нейтральных растворов ГК, так и для растворов органических соединений, остающихся после кислотного осаждения ГК (по определению растворимые в кислоте формы гуматов являются фульвокислотами, ФК), показывает близость оптических и коллоидно-химических свойств исследуемых нами растворов как к свойствам истинных растворов высокомолекулярных соединений (рис. 3, 4, 6), так и к свой-



**Рис. 5.** Сравнение коэффициентов абсорбции ( $E_2/E_3$ ,  $E_4/E_6$ ), вычисленных из спектральных характеристик природной минеральной воды с ГК при pH 7.8. а:  $E_2/E_3$  – отношение абсорбции на длинах волн 250 и 365 нм, б:  $E_4/E_6$  – отношение абсорбции на длинах волн 465 и 665 нм – результаты данной работы (эксперимент); символы NaOH + HCl, NaCl, NaOH обозначают технику выделения фульвокислот из почв различными методами по данным работы [26].

ствам коллоидных растворов. В пользу правильности отнесения высокомолекулярных соединений в фильтрате к ФК говорит близость их оптических спектров к спектрам некоторых типов ФК, выделенных из почв и грунтовых вод (рис. 5) [31, 32]. Данные рис. 5а согласуются с результатами экспериментального определения коллоидно-химических свойств минеральной воды с ГК. С ростом концентрации в растворе в диапазоне 10–500 мг/л коллоидное состояние частиц ГК изменяется незначительно: по данным светорассеяния средний размер увеличивается от 15 до 20 нм, а  $\zeta$ -потенциал сохраняет величину  $-30$  мВ. При достижении концентрации 500 мг ГК/л заряд некоторой части коллоидных частиц скачком повышается до  $-10$  мВ, вероятно, за счёт одновременно происходящей контактной коагуляции и агрегирования (полимеризации) [10].

В отличие от природных растворов ГК темно-коричневого цвета фильтраты, выделенные после осаждения ГК при pH 1.5–2, прозрачны и бесцветны в видимой области спектра и по характеру спектра поглощения подобны некоторым типам фульвокислот [26, 29]. Вместе с тем, их оптические спектры в УФ области имеют полосу поглощения с максимумом при  $211 \pm 20$  и плечом при  $264 \pm 30$  нм (рис. 4). Взаимодействие с светом

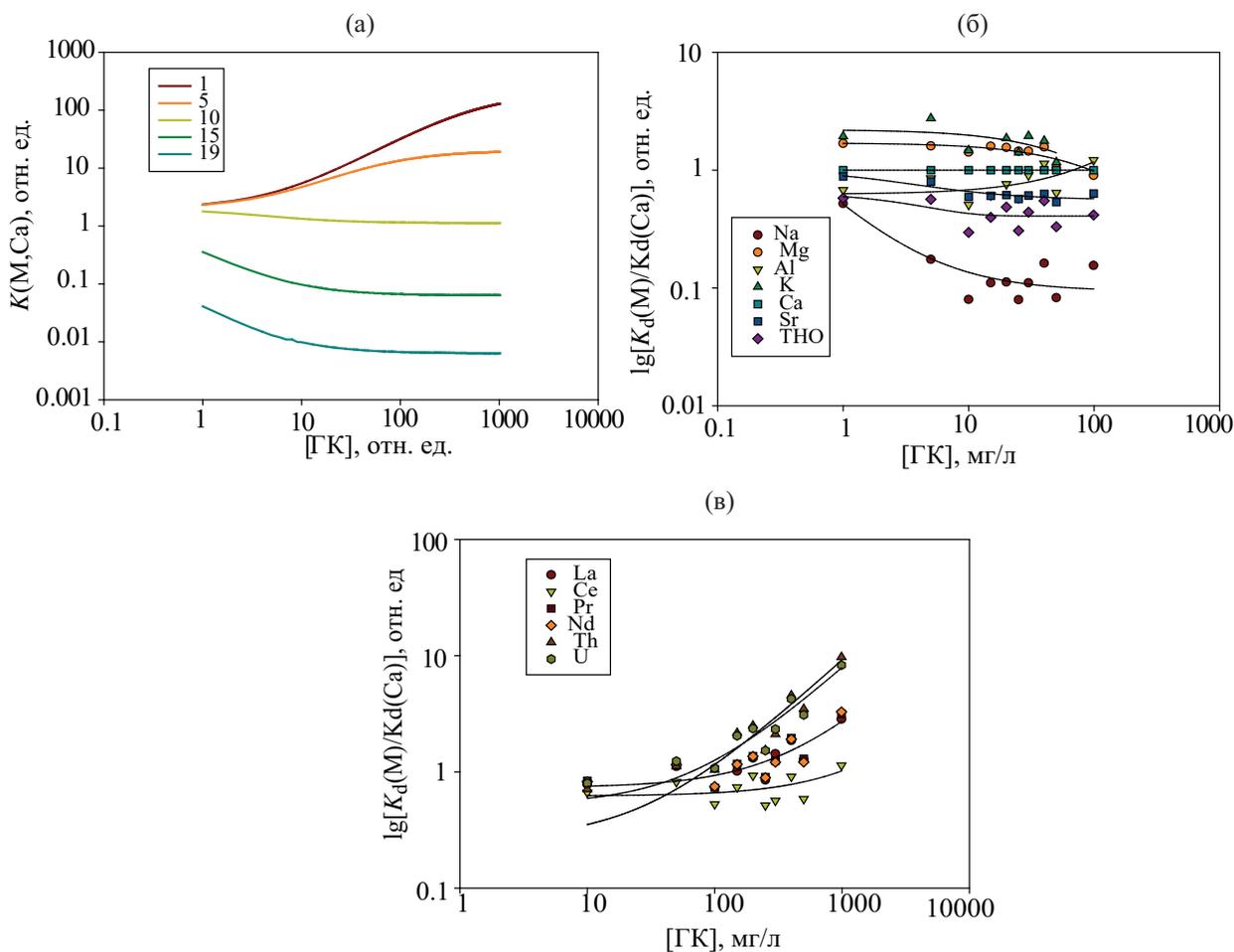
макромолекул/коллоидных частиц описывается законом Бугера–Ламберта–Бера. В частности, линейная корреляция между оптической плотностью на длине волны 220 нм,  $D(220 \text{ нм})$ , фильтратов и относительной концентрацией гуматного раствора перед осаждением ГК, выраженная в виде отношения  $[\text{ГК}]/[\text{ГК}]_{\text{max}}$ , где  $[\text{ГК}]_{\text{max}}$  – максимальная концентрация ГК в экспериментах, равная 990 мг/л, описывается уравнением

$$D(220 \text{ нм}) = (0.417 \pm 0.047) + (1.036 \pm 0.106)[\text{ГК}]/[\text{ГК}]_{\text{max}}, \quad (5)$$

с коэффициентом корреляции  $R = 0.950$ , стандартной погрешностью линеаризации 0.090. Рассеяние погрешностей подчиняется нормальному распределению, вероятность отсутствия ошибки первого рода для уровня значимости  $\alpha = 0.050$  составляет 0.980. Принимая, что оптическая плотность пропорциональна концентрации макромолекул фульвокислот [ФК]

$$D(220 \text{ нм}) = \varepsilon(\text{FA})[\text{ФК}], \quad (6)$$

где  $\varepsilon(\text{ФК})$  – коэффициент поглощения фульвокислот на длине волны 220 нм (отн. ед.), из сравнения уравнений (5) и (6) видим, что отношение  $[\text{ФК}]/[\text{ГК}]$  является постоянной величиной, характеризующей содержание ФК над осадком ГК при pH 1.5–2. Это позволяет использовать в уравнении (4) вместо неизвестной нам концентрации ФК в рас-



**Рис. 6.** Пример изотерм сорбции–соосаждения микроэлементов с ГК по результатам численного анализа модели (2)–(4), (7) и по данным рис. 2 в координатах уравнения (7). Цифры у кривых – относительная величина коэффициента  $K_1(M, Ca)$  в уравнении (7). (а) – общий вид зависимости  $K_d(M, Ca)$  от концентрации [ГК] в раствора по (7). Экспериментальные изотермы, для которых производная  $P = d[K_d(M, Ca)]/d[ГК] < 0$  (б), или  $P > 0$  (в).

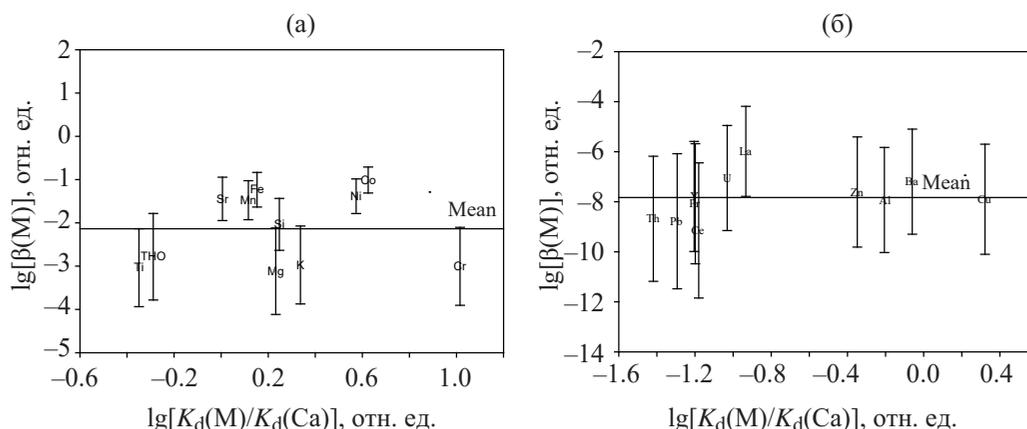
творе над осадком [ФК] начальную концентрацию ГК [ГК]

$$K_d(M, Ca) = K_1(M, Ca)[1 + \beta(Ca)][(ГК)] / (1 + \beta(M))[(ГК)]. \quad (7)$$

Модель (2)–(4), (7) предполагает три типа взаимосвязи между концентрацией гуминовой кислоты [ГК] в растворе и соотношением коэффициентов распределения ионов-конкурентов (рис. 6а). При сравнении результатов численного моделирования с экспериментальными изотермами сорбции видно, что с ростом [ГК] величина  $K_d(M, Ca)$  может уменьшаться (ионы Na, K, Mg, Sr, Al, Bi), расти (Pb, Th, U, La, РЗМ), или оставаться постоянной (ТНО, Ca) (рис. 6б, в). Результаты обработки изотерм соосаждения (рис. 2) в координатах уравнения (7) обнаруживают все возможные типы соотношений

среди полученных изотерм сорбции. При сравнении коэффициентов распределения (рис. 2) и коэффициентов селективности (7) (рис. 6), можно сделать вывод о высокой общей сорбционной специфичности осадков ГК к катионам-аналогам радионуклидов – продуктов коррозии, деления и активации, а также о возможности эффективной дезактивации растворов соосаждением с природными ГК.

Формирование осадка ГК связано с протонированием обменных центров кислотного характера, поэтому можно ожидать, что соосаждение микроэлементов будет сопровождаться изотопообменным поглощением свежесоосаждёнными осадками тяжёлых изотопов водорода. Это предположение подтверждается сорбционным поведением трития (НТО) в виде тритированной воды при его



**Рис. 7.** Найденные из экспериментальных данных по модели (2)–(4) соотношения коэффициентов распределения  $K_d(M)/K_d(Ca)$  и концентрационные константы комплексообразования микроэлементов с продуктом кислотного растворения ГК  $[\beta(M)]$ , отн. ед.] в фильтрате над осадком ГК; pH фильтрата 1.8, 23°C. Mean – среднее значение для всей выборки. (а) – группа катионов с  $\lg\beta(M) = -(2 \pm 1)$ ; (б) – группа катионов с  $\lg\beta(M) = -(8 \pm 3)$ .

соосаждении с ГК (рис. 2, б). Формальный  $K_d$  трития характеризует высокую степень гетерогенного изотопного обмена тритий–протий. Как видно из рис. 2, тритий способен сорбироваться протонированной формой ГК с относительно высоким  $K_d$ , в особенности при низких концентрациях катиона-конкурента Ca(II). Увеличение концентрации последнего совместно с концентрацией самой ГК подавляет изотопообменное поглощение. Установленный факт изотопного обогащения тритием гуминовых кислот, вероятно, позволит по-новому оценить влияние солевого состава вод пресноводных водоёмов, содержащих гумусовые вещества, на сезонные вариации концентрации трития в них [23, 33]. На сорбцию трития помимо отмеченной зависимости  $K_d$  от концентрации ГК существенно влияет ряд других параметров состояния водной среды и степени равновесности всей изотопообменной сорбционной системы, что предполагается более детально рассмотреть в дальнейшем.

Согласно полученным результатам, концентрационная константа образования несорбирующегося комплекса  $M(ФК) \beta(M)$  относительно мала для практически всех рассмотренных катионов. Молекулярная масса фульвокислот нам неизвестна, но их массовая концентрация может быть оценена в предположении, что и молекулы ГК и ФК обладают на длине волны 220 нм близкими коэффициентами поглощения,  $\epsilon(ФК) = \epsilon(ГК)$ . Это даёт диапазон наблюдаемых концентраций  $[ФК] \sim 0.1$ –

10 мг/л, близкий к данным химического анализа (см. таблицу).

По величине  $\beta(M)$  рассмотренные элементы можно условно разделить на две группы: образующих относительно устойчивые комплексы с  $-\lg\beta(M) \sim 2 \pm 1$  (K, Mg, Sr, Mn, Fe, Ni, Co, T, Ti) и не образующих устойчивых комплексов с  $-\lg\beta(M) \sim 8 \pm 3$  (Al, Cu, Zn, Ba, La, PЗМ, Bi, Pb, Th, U) (рис. 7). Для ионов кальция(II) величина  $\lg\beta(Ca) = 1.30 \pm 0.30$  при оценивании по обеим группам катионов. Результаты моделирования характеризуются  $F$ -статистикой в диапазоне 10–400, что позволяет считать модель (2)–(4), (7) удовлетворительной при описании сорбционного поведения катионов при соосаждении с ГК.

Таким образом, исследование характера изотерм сорбции катионов (M) природными гуминовыми кислотами (ГК) показывает, что зависимость  $K_d$  от отношения массы к объёму раствора ГК в области концентраций ГК 10–990 мг/л объясняется протеканием в сорбционной системе двух параллельных процессов: конкурентной сорбции ионов M и Ca(II) осадком ГК и образования несорбирующегося ( $K_d < 10$  мл/г) комплекса между ионом M и лигандами (предположительно фульвокислотами). Эти лиганды сопутствуют ГК в минеральной воде и остаются в растворе с pH 1–3 после осаждения ГК. Такой вывод подтверждают данные оптической спектроскопии растворов ГК и растворов над осадком ГК. Согласно этим данным, в растворе присутствуют высокомолекулярные органические

соединения, обладающие оптически активными группами с максимумом поглощения при  $211 \pm 20$  нм и плечом при  $269 \pm 30$  нм, что характерно для некоторых типов фульвокислот. Предложена вероятная схема взаимодействия катионов сорбата с продуктами кислотного растворения ГК. Впервые установлена возможность изотопобменного выделения трития (ТНО) из водных растворов осадками ГК.

Работа является частью планов фундаментальных исследований ИХТТ УрО РАН и выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-03-00051.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуvelёва Э.А., Чмутов К.В., Назаров П.П. // ЖФХ. 1962. Т. 36, № 4. С. 830.
2. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 97.
3. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. С. 325.
4. Перминова И.П. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д.х.н. М.: МГУ, 2000. 359 с.
5. Bergelin A. Acid–base properties and aggregation of humic materials, Dissertation Abstract Int., 0488—Chemistry, Inorganic. Stockholm: Kungliga Tekniska Hogskolan (Sweden)/Royal Inst. of Technology, 2001. SE-100 44
6. Davis C.J., Eschenazi E., Papadopoulos K.D. // Colloid Polym. Sci. 2002. Vol. 280. P. 52.
7. Fukushima M., Tanaka S., Nakamura H., Ito S. // Talanta. 1996. Vol. 43. P. 383.
8. Nash K., Friedl Sh., Friedman A.M., Sullivan J.C. // Environ. Sci. Technol. 1981. Vol. 15, N 7. P. 834.
9. Kemdorff H., Schnitzer M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. Vol. 44. P. 1701.
10. Поляков Е.В., Волков И.В., Хлебников Н.А. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 2. С. 140.
11. Поляков Е.В. // VII Рос. конф. «Радиохимия-2012»: Тез. докл. Димитровград: ВДВ ПАК, 2012. С. 343.
12. Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Рылеева В.С., Абрамова А.В., Новиков А.П. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 6. С. 553.
13. Twardowska I., Kyziol J. // Environ. Int. 2003. Vol. 28. P. 783.
14. Kostić I. S., Anđelković T.D., Nikolić R.S. et al. // Hem. Ind. 2013. Vol. 67, N 5. P. 773.
15. Cujic M., Petrovic J., Dragovic S. // Remediation Measurements for Radioactively Contaminated Areas / Eds A. Voronina, D. K. Gupta. Springer, 2018. P. 1.
16. Paulenova A., Rajec P., Zemberyova M. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. Vol. 246, N 3. P. 623.
17. Поляков Е.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 4. С. 378.
18. Волков И.В., Поляков Е.В., Денисов Е.И., Иошин А.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 63–70.
19. Старик Е.И. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. 2-е изд. С. 647.
20. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 412.
21. Жернакова З.М. Исследование ионного состава, органических веществ подземной воды скважины 36-РЭ и проведение биологических исследований: Отчет о НИР. Екатеринбург: Екатеринбургский МНЦ, 1992. С. 1.
22. Поляков Е.В., Волков И.В., Хлебников Н.А., Иошин А.А. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 5. С. 214.
23. Трапезников А.В., Чеботина М.Я., Трапезникова В.Н., Гусева В.П., Николин О.А. Влияние АЭС на радиоэкологическое состояние водоема-охладителя / Под ред. И. М. Донника. Екатеринбург: Академ Наука, 2008. 400 с.
24. Попов И.А. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е. И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. 248 с.
25. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. С. 275.
26. Klucakova M., Veznikova K. // J. Mol. Struct. 2017. Vol. 1144. P. 33.
27. Swiech W.M., Hamerton I., Huang Zeng et al. // J. Colloid Interface Sci. 2017. Vol. 508. P. 28.
28. Doskočil L., Pekař V.M., Wasserbauer J. // Org. Geochem. 2016. Vol. 95. P. 34.
29. Minghao Zhou, Fangang Meng // Water Res. 2015. Vol. 87. P. 311.
30. Ненахов Д.В., Котов В.В., Стекольников К.Е. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 5. С. 665.
31. Kalbitz K., Gever W., Gever S. // Biogeochemistry. 1999. Vol. 47. P. 219.
32. Litvin V.A., Minaev B.F., Baryshnikov G.V. // J. Mol. Struct. 2015. Vol. 1086. P. 25.
33. Поляков Е.В., Емельянова Н.Н., Суриков В.Т., Ильвес Г.Н. // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 1. С. 45.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОГО СОДЕРЖАНИЯ $^{232}\text{U}$ И $^{236}\text{Pu}$ В ОБРАЗЦАХ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2020 г. В. Н. Момотов<sup>а,б,\*</sup>, Е. А. Ерин<sup>а</sup>, А. Ю. Волков<sup>а</sup>, А. Ю. Баранов<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Научно-исследовательский институт атомных реакторов, 433510, Димитровград Ульяновской обл.,  
Западное шоссе, д. 9

<sup>б</sup> Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал Национального исследовательского  
ядерного университета «МИФИ», 433511, Димитровград Ульяновской обл., ул. Куйбышева, д. 294

\*e-mail: momotov@niiar.ru

Получена 17.12.2018, после доработки 12.02.2019, принята к публикации 19.02.2019

Исследованы основы ионообменного выделения и очистки фракций урана и плутония из растворов облученного ядерного топлива для определения массового содержания нуклидов  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  методом альфа-спектрометрии. С использованием предложенной процедуры определено массовое содержание  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  в образцах уранового оксидного топлива, облученных в реакторах ВВЭР-1000, РБМК-1000, и смешанного нитридного уран-плутониевого ядерного топлива (СНУП ОЯТ), облученного в реакторе БН-600.

**Ключевые слова:** облученное ядерное топливо, уран, плутоний, альфа-спектрометрия, ионообменная хроматография

**DOI:** 10.31857/S0033831120010098

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей повышения эффективности ядерной энергетики является повторное использование урана и плутония, выделенных при переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ). Многократное рециклирование урана и плутония приводит к накоплению нуклидов  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  [1–3], в цепочке распада которых образуются ряд короткоживущих гамма-излучателей (рис. 1) Наибольший вклад в повышение общего гамма-фона рециклированного ОЯТ вносит  $^{208}\text{Tl}$ , испускающий гамма-кванты с энергией 2.6 МэВ [1, 4, 5].

Для оценки дозовой нагрузки на персонал при производстве топлива из регенерированных урана и плутония, определения оптимального числа рециклов, уточнения расчётных кодов необходима методика количественного определения  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  в облученном ядерном топливе. Доля нуклидов  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  в ОЯТ находится на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  от общей массы урана и плутония, поэтому

для их количественного определения используют метод альфа-спектрометрии [6–8].

Для определения массового содержания нуклидов  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  альфа-спектрометрическим методом необходима глубокая очистка выделяемых фракций урана и плутония от трансплутониевых элементов и продуктов деления.

Целью данной работы является разработка процедуры получения фракций урана и плутония из раствора ОЯТ со степенью очистки, достаточной для определения массового содержания нуклидов  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  альфа-спектрометрическим методом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с использованием модельных растворов урана, содержащих 99.6%  $^{233}\text{U}$  и 0.4%  $^{232}\text{U}$ , и плутония, содержащих 73.4%  $^{238}\text{Pu}$  и 26.6%  $^{240}\text{Pu}$  по альфа-активности. Из указанных растворов весовым методом готовили смесь, содержащую уран и плутоний в соотношении 25 : 1 по массе, при этом суммарная альфа-ак-

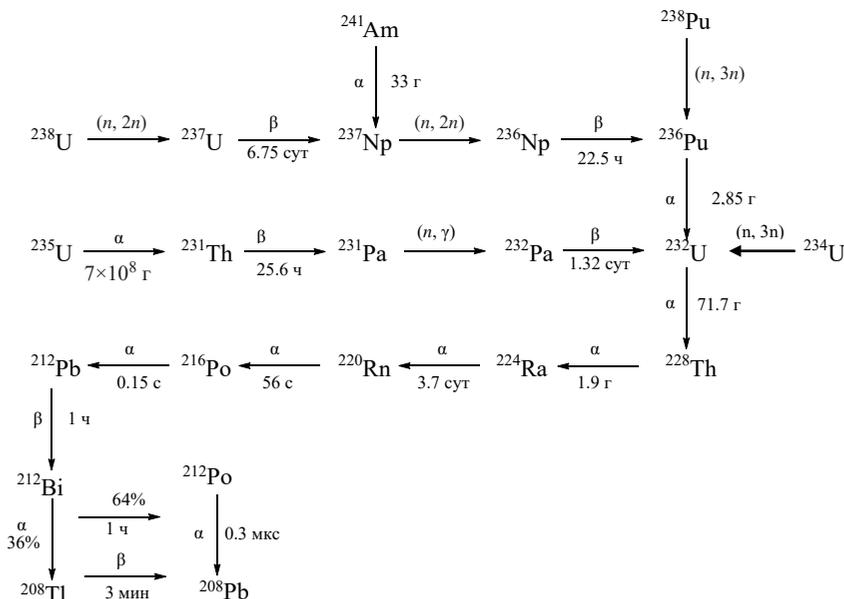


Рис. 1. Накопление нуклидов  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  при облучении ядерного топлива.

тивность нуклидов каждого элемента находилась на уровне  $10^5$  Бк. Результаты, полученные при проведении модельных экспериментов, проверяли с использованием азотнокислых растворов уранового оксидного топлива, облученного в реакторе ВВЭР-1000 и выдержанного на момент анализа в течении 8 лет, уранового оксидного топлива, облученного в реакторе РБМК-1000 с выдержкой 5 лет, и смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, облученного в реакторе БН-600 с выдержкой на момент анализа 1.5 года. Выделение и аффинажную очистку фракций урана и плутония проводили из солянокислых и азотнокислых растворов с использованием анионообменной смолы Dowex  $1 \times 8$  (200–400 меш). Для стабилизации плутония в виде  $\text{Pu}^{4+}$  модельный раствор или растворы ОЯТ дважды упаривали с концентрированными растворами азотной либо соляной кислот в присутствии пероксида водорода.

Для количественной оценки степени взаимной очистки урана и плутония использовали коэффициент очистки ( $K_{\text{оч}}$ ), величину которого рассчитывали с использованием выражения

$$K_{\text{оч}} = \frac{C_{\text{исх}}^i / C_{\text{исх}}^j}{C_{\text{кон}}^i / C_{\text{кон}}^j}, \quad (1)$$

где  $K_{\text{оч}}$  – коэффициент очистки;  $C_{\text{исх}}^{ij}$  – концентрация элементов в исходном растворе, мг/мл;  $C_{\text{кон}}^{ij}$  –

концентрация элементов во фракции  $i$ -го элемента после хроматографического разделения, мг/мл.

Контроль за распределением альфа-радионуклидов проводили с использованием установки на базе спектрометрического устройства СУ-05 и амплитудно-цифрового преобразователя АЦП-8К-42, выпускаемого НПО «Аспект» (Дубна). Для регистрации альфа-частиц в спектрометре использовался ионно-имплантируемый кремниевый детектор фирмы «СНИИП-ПЛЮС» (Москва) площадью  $100 \text{ мм}^2$ . При измерении альфа-спектра эталона на основе плутония-238 из стандартного комплекта ОСАИ установка обеспечивала разрешение  $\sim 24 \text{ кэВ}$ .

Источники для альфа-спектрометрических измерений готовили нанесением аликвоты анализируемого азотнокислого раствора на металлическую подложку с последующей сушкой и прокалкой при температуре  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [6, 7, 9], что при использовании системы Dowex- $1 \times 8\text{--HCl}$  (9–11 моль/л) коэффициент распределения ( $K_p$ )  $\text{Pu(IV)}$  находится в пределах  $(5\text{--}7) \times 10^3$ , аналогичный показатель для  $\text{U(VI)}$  составляет  $(5\text{--}8) \times 10^2$ . При использовании системы Dowex- $1 \times 8\text{--HNO}_3$  (8 моль/л)  $K_p$   $\text{Pu(IV)}$  находится

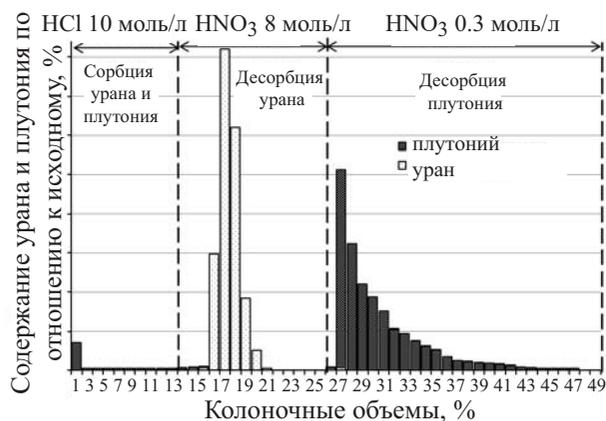


Рис. 2. Распределение урана и плутония по колоночным объемам.

на уровне  $\sim 10^3$ , тогда как для U(VI) он снижается до 8–10.

При использовании растворов соляной кислоты на стадии сорбции и азотной кислоты на стадии десорбции можно получить взаимную очистку урана и плутония, достаточную для количественного определения  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  методом альфа-спектрометрии.

На первом этапе исследований с использованием модельных растворов были определены оптимальные условия выделения фракций урана и плутония. Процесс выделения урана и плутония включал шесть основных стадий:

- 1) приготовление исходного раствора смеси урана и плутония в 10 моль/л HCl;
- 2) стабилизацию плутония в виде  $\text{Pu}^{4+}$  упариванием с  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- 3) сорбцию урана и плутония из 10 моль/л HCl;
- 4) промывку хроматографической колонки 10 моль/л HCl;
- 5) десорбцию урана 8 моль/л  $\text{HNO}_3$ ;
- 6) десорбцию плутония 0.3 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

В соответствии с представленной схемой проведена серия из пяти экспериментов по выделению фракций урана и плутония с радиометрическим анализом каждого колоночного объема. Средний результат распределения урана и плутония по колоночным объемам представлен на рис. 2.

Видно, что 4.5% плутония проходит в фильтрат на стадии сорбции урана и плутония 10 моль/л

HCl, причем основная доля плутония (3.5% от исходного) находится в первом колоночном объеме фильтра. Данный экспериментальный факт, вероятно, связан с неколичественной стабилизацией плутония в четырехвалентном состоянии. Десорбция урана девятью колоночными объемами 8 моль/л  $\text{HNO}_3$  протекает на 99.0%. Вместе с тем 0.3% от исходного количества плутония вымывается в первых трех колоночных объемах на стадии десорбции урана. По результатам альфа-спектрометрического анализа в десяти последующих колоночных объемах, полученных на стадии десорбции урана, плутоний не обнаружен. Коэффициент очистки урана, рассчитанный в соответствии с выражением (1), составит  $3 \times 10^2$ . Для увеличения данного показателя можно отсекал первые три колоночных объема на стадии десорбции урана. В соответствии с пределом обнаружения альфа-спектрометрической установки суммарную альфа-активность плутония в оставшейся урановой фракции можно принять равной 0.01% от исходной. В этом случае коэффициент очистки урана составит  $1 \times 10^4$ .

На стадии десорбции плутония 0.3 моль/л  $\text{HNO}_3$  вымывается 94.8% плутония, при этом в первых двух колоночных объемах обнаружено 0.5% от исходного количества урана. Таким образом, коэффициент очистки плутония от урана составил 200. Если отбросить два первых колоночных объема на стадии десорбции плутония, то исходя из предела обнаружения используемой альфа-спектрометрической установки суммарную альфа-активность урана можно принять равной 0.01% от исходной, тогда коэффициент очистки плутония от урана составит  $7.4 \times 10^3$ .

На основании полученных данных для выделения фракций урана и плутония из растворов ОЯТ предложена схема, представленная на рис. 3.

С использованием представленной схемы проведено выделение фракций урана и плутония из раствора уранового оксидного топлива, облученного в реакторе ВВЭР-1000. Проведение однократного процесса выделения урана и плутония показало недостаточную степень очистки фракций для достоверного определения содержания  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$ . Поэтому фракции урана и плутония, полученные на первой стадии, подвергали повторной очистке по схеме, представленной на рис. 3, при

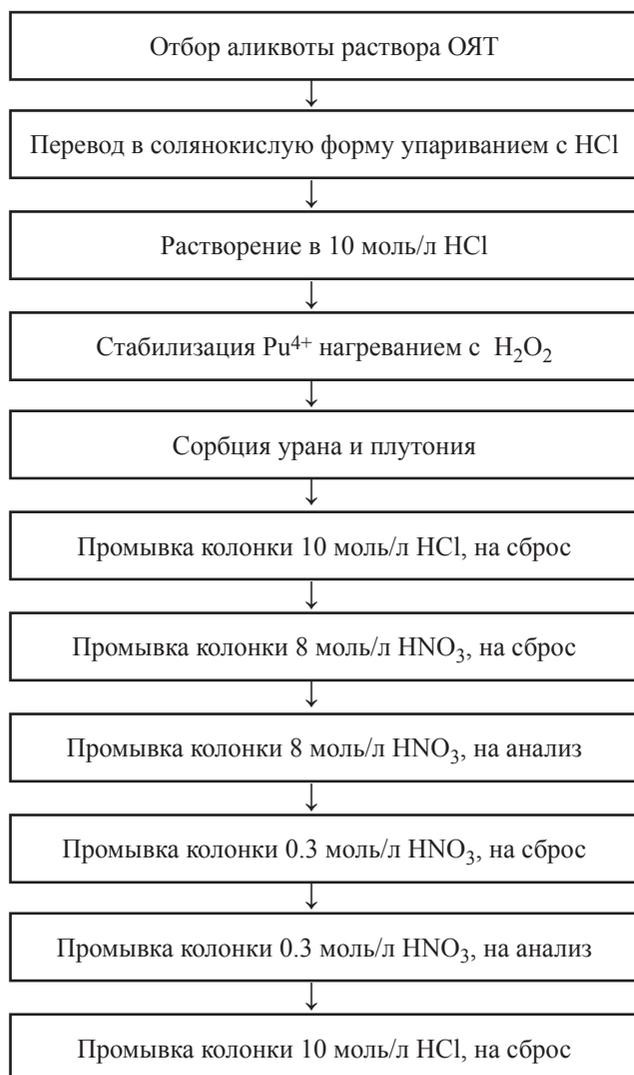


Рис. 3. Схема выделения фракций урана и плутония из растворов ОЯТ.

этом каждую фракцию выделяли на отдельной хроматографической колонке. Полученные в результате повторной очистки спектры урановой и плутониевой фракций представлены на рис. 4, 5.

Из представленных спектров видно, что пики  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  хорошо разрешимы, достигнутая степень очистки достаточна для количественного определения  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  в облученном ядерном топливе. Наличие нуклидов кюрия в урановой фракции (рис. 4), вероятно, связано с её загрязнением при проведении радиохимического анализа. Вместе с тем, содержание изотопов кюрия в урановой фракции находится на уровне единиц беккерелей и не мешает достоверной идентификации  $^{232}\text{U}$ .

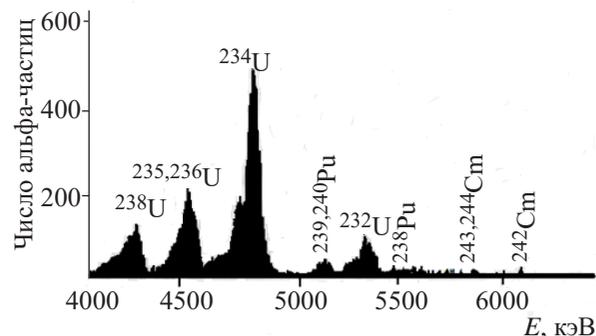


Рис. 4. Альфа-спектр урановой фракции ОЯТ ВВЭР.

С использованием предложенной схемы выделения фракций урана и плутония был проведен анализ 12 образцов уранового оксидного топлива, облученного в реакторе РБМК-1000 на Ленинградской АЭС [10]. Результаты массового содержания  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  в образцах представлены в таблице. Значения суммарной абсолютной погрешности указаны для доверительной вероятности 0.95.

При расчёте массового содержания  $^{232}\text{U}$  в ОЯТ учитывали изотопные соотношения между  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , вычисленные по результатам масс-спектрометрических измерений урановой фракции. При определении массового содержания  $^{236}\text{Pu}$  учитывали масс-спектрометрические результаты, полученные для изотопов  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  и  $^{242}\text{Pu}$ .

Видно, что массовое содержание  $^{232}\text{U}$  находится на уровне  $10^{-7}$ ,  $^{236}\text{Pu}$  – на уровне  $10^{-8}$  кг/т исходного урана. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными авторов статьи [11] и подтверждают эффективность предложенной схемы выделения фракций урана и плутония со степенью их очистки, достаточной для количественного определения  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  в образцах ОЯТ.

Однако при определении массового содержания  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  в СНУП ОЯТ с временем выдержки 1.5 года возникли дополнительные экспериментальные трудности, связанные с высокими дозовыми нагрузками на персонал. По этой причине приходилось проводить анализ более разбавленных растворов, содержащих меньшее количество нуклидов урана и плутония. Двукратная очистка

Массовое содержание  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  в урановом оксидном топливе, облученном в реакторе РБМК-1000

Номер образца	Содержание $^{232}\text{U}$ ( $\times 10^7$ ), кг/т U	Содержание $^{236}\text{Pu}$ ( $\times 10^7$ ), кг/т U
1	7.6 $\pm$ 0.8	0.4 $\pm$ 0.2
2	8.8 $\pm$ 1.0	0.5 $\pm$ 0.2
3	8.8 $\pm$ 1.0	0.5 $\pm$ 0.2
4	5.7 $\pm$ 0.6	0.3 $\pm$ 0.1
5	7.0 $\pm$ 0.7	0.5 $\pm$ 0.2
6	8.2 $\pm$ 0.8	0.7 $\pm$ 0.3
7	8.2 $\pm$ 1.0	0.7 $\pm$ 0.3
8	8.8 $\pm$ 1.1	0.6 $\pm$ 0.2
9	7.3 $\pm$ 0.7	0.5 $\pm$ 0.2
10	8.9 $\pm$ 0.7	0.6 $\pm$ 0.2
11	10.0 $\pm$ 1.5	0.6 $\pm$ 0.2
12	6.3 $\pm$ 0.6	0.5 $\pm$ 0.2

фракций урана и плутония по схеме, представленной на рис. 3, не обеспечила степени очистки, достаточной для достоверной идентификации пиков  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$ , главным образом, из-за большого искажения альфа-спектра, вызванного наличием в составе выделяемых фракций урана и плутония нуклидов  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  и продуктов их распада.

Для достижения требуемой степени очистки фракций урана и плутония была предложена модифицированная процедура очистки, схема которой представлена на рис. 6. На первой стадии проводили выделение фракций урана и плутония из азотно-кислого раствора с использованием ионообменной смолы Dowex 1 $\times$ 8. Элюаты фракций урана и плутония, полученные на первой стадии, упаривали до

влажных солей, растворяли в 10 моль/л HCl и сорбировали на колонках с анионообменной смолой. Уран элюировали с колонки промывкой 8 моль/л HNO<sub>3</sub>. На другой колонке после элюирования урана 8 моль/л HNO<sub>3</sub> элюировали плутоний 0.3 моль/л HNO<sub>3</sub>. Для достижения требуемой степени очистки урана и плутония от примесных элементов проводили по два цикла аффинажной очистки каждого нуклида. Альфа-спектры фракций, выделенных по описанной схеме, представлены на рис. 7, 8.

Основные сложности, возникшие при измерении альфа-спектра урановой фракции СНУП ОЯТ, были обусловлены низкой удельной активностью содержащихся в ней изотопов урана. Если для анализа плутониевой фракции изготавливали радиоактивные источники с активными пятнами диаметром 16.6 или 25 мм, то в случае урановой фракции диаметр активной области источника альфа-излучения был увеличен до 55 мм. Это позволило в 5–10 раз увеличить массу урана, нанесенную на подложку. Тем не менее, при наборе альфа-спектра загрузка измерительного тракта спектрометра была меньше 0.1 с<sup>-1</sup>. Увеличение загрузки путем нанесения на подложку большего количества урана и/или путем приближения источника к детектору не представлялось целесообразным, поскольку оба указанных способа приводят к уширению аппаратного пика спектра. Кроме того, в обоих случаях также возрастет искажение формы альфа-пика из-за регистрируемого детек-

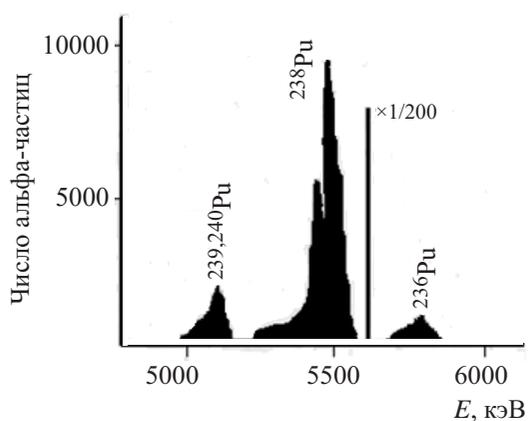


Рис. 5. Альфа-спектр плутониевой фракции ОЯТ ВВЭР.

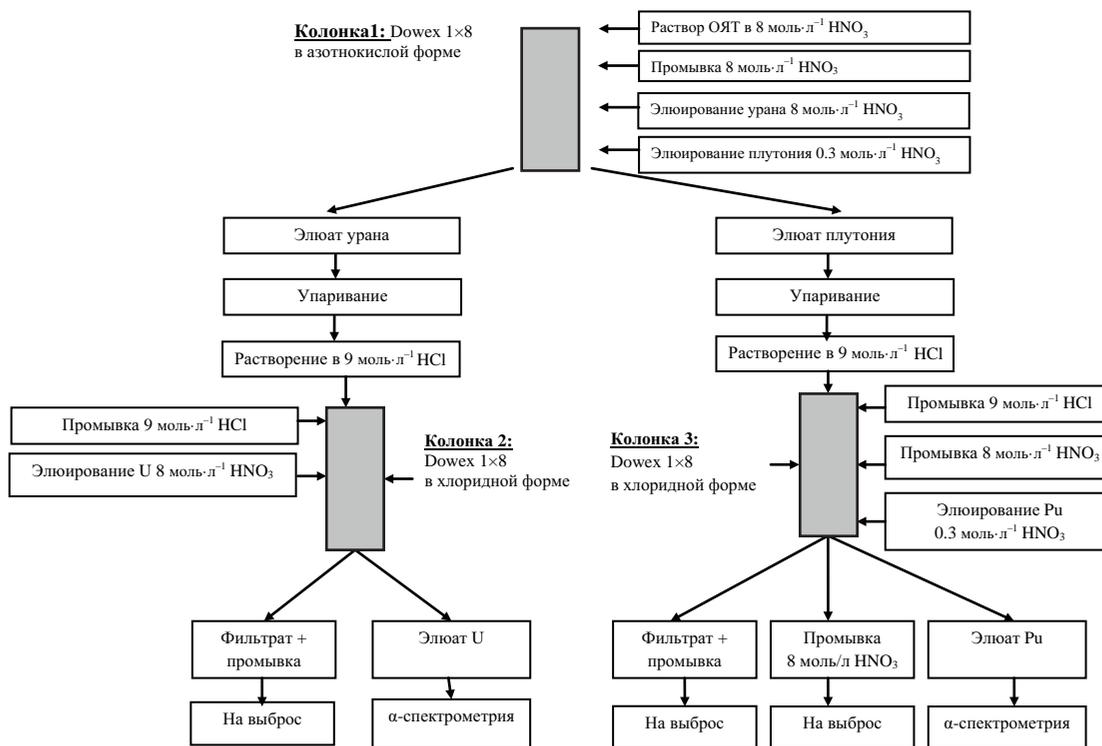


Рис. 6. Схема аффинажа фракций урана и плутония.

тором бета-излучения. Суммарное время набора альфа-спектра урановой фракции составило 6 сут.

В альфа-спектре плутониевой фракции отсутствует пик, соответствующий сумме спектров  $^{241}\text{Pu}$  и  $^{242}\text{Pu}$ , поскольку согласно данным, полученным при масс-спектрометрическом анализе плутониевой фракции, вклад этих нуклидов в общий альфа-спектр составляет не более 0.02%.

По результатам анализа, проведенного с использованием модифицированной схемы выделения

(рис. 6), массовое содержание  $^{232}\text{U}$  в СНУП ОЯТ составило  $1.1 \times 10^{-6}$  кг/т (U + Pu)<sub>исх.</sub>,  $^{236}\text{Pu}$  –  $2.5 \times 10^{-6}$  кг/т (U + Pu)<sub>исх.</sub>

Предложена схема анализа образцов ОЯТ, с помощью которой получен массив экспериментальных данных по массовому содержанию  $^{232}\text{U}$  и  $^{236}\text{Pu}$  в образцах уранового оксидного топлива, облученных в реакторах ВВЭР-1000, РБМК-1000, и образце смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, облученного в реакторе БН-600.

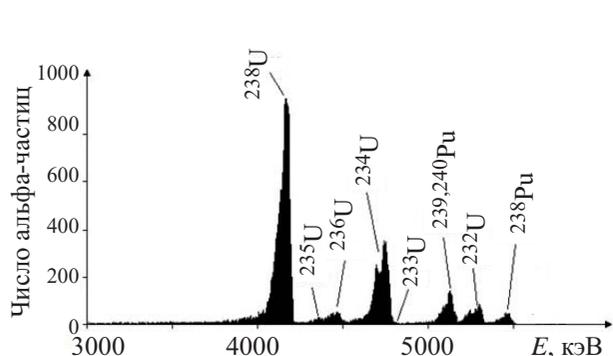


Рис. 7. Альфа-спектр урановой фракции выделенной из раствора СНУП ОЯТ.

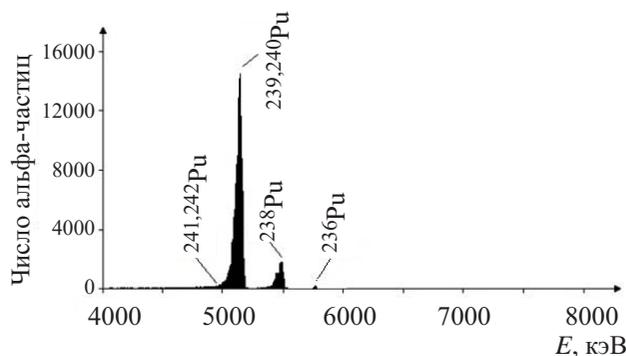


Рис. 8. Альфа-спектр плутониевой фракции выделенной из раствора СНУП ОЯТ.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Постоварова Д.В., Ковалев Н.В., Онегин М.С., Бибичев Б.А.* // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2016. № 1. С. 100.
2. Nuclear Science. Physics of Plutonium Recycling. Vol. VI: Multiple Pu Recycling in Advanced PWRs. Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Cooperation and Development, 2002. 158 p.
3. *Декусар В.М., Каграманян В.С., Калашиников А.Г., Капранова Э.Н., Коробицын В.Е., Пузаков А.Ю.* // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2013. № 4. С. 109.
4. *Матвеев Л.В., Центр Э.М.* Уран-232 и его влияние на радиационную обстановку в ядерном топливном цикле. М.: Энергоатомиздат, 1985. 72 с.
5. *Kang J. Hippel F.N.* // Sci. Global Secur. 2001. Vol. 9. P. 1.
6. *Wellum R. Molinet R.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1984. Vol. 223. P. 523.
7. *Solatie D., Carbol P., Peerani P., Betti M.* // Radiochim. Acta. 2001. Vol. 89. P. 551.
8. *Ramebäck H., Nygren U., Lagerkvist P., Verbruggen A., Wellum R., Skarnemark G.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At. 2008. Vol 266. P. 807.
9. Аналитическая химия плутония / Под ред. А. П. Виноградова. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 63.
10. *Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю.* // Радиохимия-2018: Тез. докл. СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 189.
11. *Макаров Т.П., Бибичев Б.А., Домкин В.Д.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, N 4. С. 361.

# ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ НУКЛЕОГЕННЫХ ФЕНИЛ-КАТИОНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОПИРИДИНА

© 2020 г. Н. Е. Щепина<sup>а,\*</sup>, В. В. Аврорин<sup>б</sup>, Г. А. Бадун<sup>в</sup>, С. Н. Шуров<sup>г</sup>, Р. В. Щепин<sup>д,е</sup>

<sup>а</sup> *Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, 614990, Пермь, ул. Генделя, д. 4*

<sup>б</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9*

<sup>в</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1*

<sup>г</sup> *Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, д. 15*

<sup>д</sup> *Vanderbilt University, 1161 21st Avenue South, Medical Center North, AA-1105, Nashville, TN, the United States*

<sup>е</sup> *South Dakota School of Mines & Technology, Department of Chemistry, Biology, and Health Sciences*

*(CBH) 501 E St. Joseph Street Rapid City, SD. 57701, the United States*

*\*e-mail: neshchepina@mail.ru*

Получена 10.01.2019, после доработки 14.04.2019, принята к публикации 16.04.2019

Изучение ион-молекулярных реакций фторзамещенных нуклеогенных фенил-катионов с производными бензопиридина позволило установить, что: а) в настоящее время только ядерно-химический метод позволяет осуществить реакцию прямого фенилирования атома азота в производных бензопиридина, что дает возможность получения ранее неизвестных кватернизированных структур; б) генерирование нуклеогенных фенил-катионов с различными заместителями приводит к одновременному введению требуемых заместителей в ароматическое кольцо при гетероатоме азота. С помощью квантово-химических расчетов дополнительно подтверждено высказанное предположение о путях протекания ион-молекулярных реакций нуклеогенных фенил-катионов.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -распад трития, нуклеогенные дифторфенильные катионы, ион-молекулярные реакции, четвертичные бензопиридиновые производные, квантово-химические расчеты

**DOI:** 10.31857/S0033831120010104

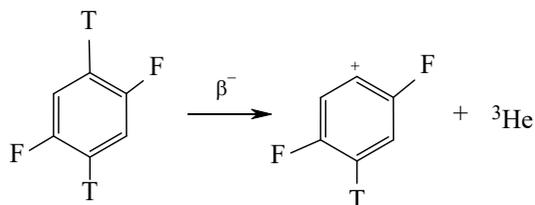
Четвертичные аммониевые соли являются важным классом соединений в связи с их широким спектром применения: они обладают поверхностно-активными и антисептическими свойствами; их применяют как эмульгаторы, стабилизаторы, смачиватели, дезинфицирующие средства (бензалконийхлорид, хлорид деквалиния, этоний, мирамистин и т.д.).

Органические аммониевые соединения встречаются и в природе. Так, во многих растениях содержатся алкалоиды в виде солей: простейшая четвертичная соль  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{X}^-$  найдена в морских анемонах и некоторых растениях; холин  $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{OH}^-$  и ацетилхолин – важные физиологические активные соединения. Используя биоподобность (biosimilarity), химики создали широкий спектр лекарственных препара-

тов с аммониевой структурой (трекрезан, метацин, кватерон, бензогексоний) [1–4]. Тем не менее, даже синтез относительно простых четвертичных органических аммониевых соединений иногда представляет существенные трудности для синтетической химии. Так, например, лишь ядерно-химическим методом в конце XX века была показана возможность получения неизвестных тетрафениламмониевых производных [5]. Развитие новых синтетических направлений позволило через 40 лет подтвердить это предположение и осуществить реакцию *N*-арилирования четвертичных аминов уже с помощью традиционных химических методов [6–7].

Известно, что для эффективной доставки лекарственных препаратов важна растворимость в воде и проницаемость через клеточные мембраны

Схема 1.



(пассивный транспорт), этим во многом объясняется широкое использование липофильных четвертичных пиридиновых солей. Благодаря своим фармакологическим и физико-химическим характеристикам особое место в разработке химиотерапевтических препаратов занимают аннелированные производные азинов – соединения бензо[*b*]-пиридина (хинолина) [8].

Введение атома фтора в молекулу широко используется в фармацевтических целях благодаря его влиянию на проницаемость мембраны, биологическую активность, метаболическую стабильность и рецепторсвязывающие свойства [9–11]. В частности, благодаря «магии фтора» [12, 13] стало возможным использование в позитронной эмиссионной томографии известного радиофармпрепарата 2-[<sup>18</sup>F]фтор-2-дезоксид-*D*-глюкозы, поскольку его метаболизм отличается от метаболизма обычной глюкозы. В настоящее время почти 20% из всех фармацевтических препаратов имеют в своем составе, по крайней мере, один атом фтора, включая два самых продаваемых лекарства – липитор и ципробай [10, 14].

Основным синтетическим препятствием для получения арилзамещенных бензопиридиновых соединений является тот факт, что в классической органической химии отсутствует реакция прямого фенилирования гетероциклического атома азота, и четвертичные арильные производные могут быть получены лишь через сложные реакции циклизации [15, 16]. Поскольку фторсодержащие продукты встречаются крайне редко в природе, то усилия химиков были направлены на разработку синтезов фторзамещенных соединений [10, 11]. Несмотря на большой прогресс, достигнутый в получении неселективных фторированных продуктов, которые хотя и часто бывают токсичными и очень трудно синтезируемыми, селективное введение фтора по-прежнему представляет серьезные трудности. В настоящее время наиболее перспективным направлением считается разработка методов

синтеза дифторароматических гетероциклических производных для последующего применения в качестве лекарственных средств [17].

Ядерно-химический метод положил начало новому направлению в синтетической органической химии. Использование ион-молекулярных реакций нуклеогенных фенил-катионов, генерируемых при процессах  $\beta$ -распада, позволило осуществить не только синтез труднодоступных четвертичных аммониевых производных гетероциклического ряда в ходе открытой нами реакции прямого фенилирования атома азота, но и показать возможность получения соединений, ранее неизвестных в классической химии [18–21].

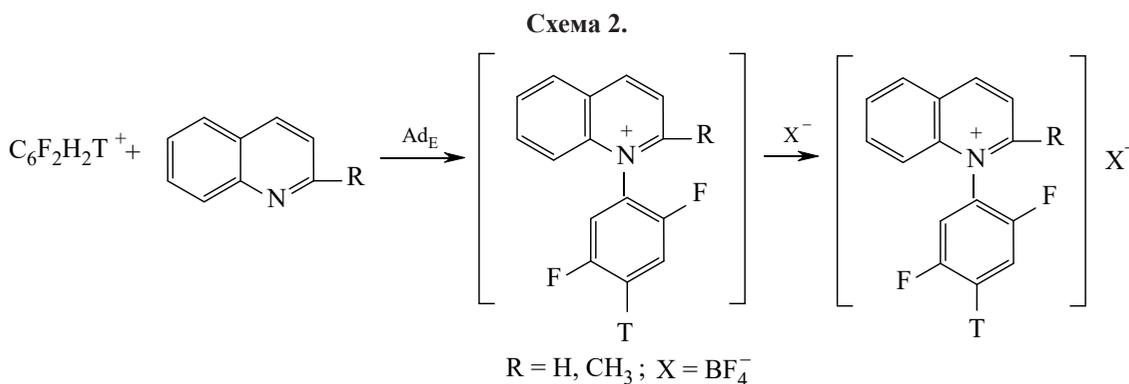
Целью работы является исследование ион-молекулярных взаимодействий нуклеогенных дифторфенильных катионов с нуклеофильными центрами гетероциклической системы производных бензопиридина и изучение возможности нового пути получения *N*-дифторфенильных бензопиридиновых структур.

Схему предполагаемых реакций можно представить следующим образом: а) генерирование *n*-дифторфенильных катионов при бета-распаде трития в меченом *n*-дифторбензоле (схема 1);

б) реакцию электрофильного присоединения  $Ad_E$  (прямое взаимодействие по неподеленной электронной паре атома азота) с образованием ранее неизвестных *N*-дифторфенильных 2-метилбензо[*b*]пиридиновых (хинальдининовых) соединений, меченных тритием (схема 2).

Для получения меченого тритием *n*-дифторбензола использован газообразный тритий (ПО «Изотоп», Россия) с изотопной чистотой 99%. Синтез и анализ 1,4-дифтор-2,5-дитритийбензола – источника нуклеогенных катионов – осуществлен по разработанной ранее методике [21] из 1,4-дифтор-2,5-дифторбензола (20 мкмоль) и 2.5 Ки газообразного трития. Удельная активность синтезированного 1,4-дифтор-2,5-дитритийбензола составляла  $54 \pm 5$  мКи/мкмоль. Радиохимическая чистота не менее 99.8%.

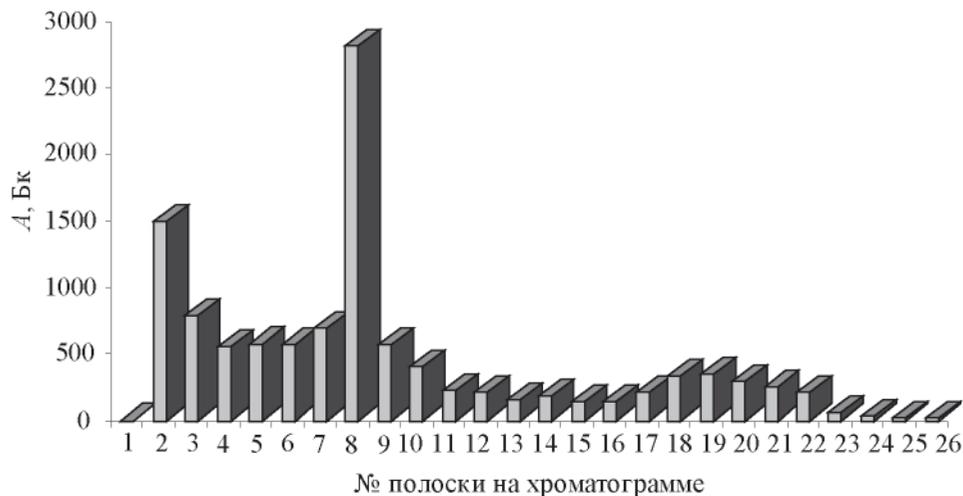
Ион-молекулярные реакции осуществляли по стандартной методике [22]. В стеклянную ампулу объемом около 0.5 см<sup>3</sup> вносили ~200 мг стабилизирующей соли  $KBF_4$ . Затем в ампулу вносили 5.1 мкл (5 мкмоль) хинальдина и при охлаждении ампулы жидким азотом добавляли 1 мкл полученного гексанового раствора дифтордитритийбензо-



ла с объемной удельной активностью 250 мКи/мл. Исследуемый субстрат был взят в большом избытке, мольное отношение субстрат/меченый бензол составляло не менее  $10^3$ , это уменьшает количество меченых побочных продуктов, т.е. продуктов взаимодействий радиолизных промежуточных частиц с источником катионов – меченым тритием дифторбензолом. Ампулу запаивали и выдерживали несколько месяцев для накопления продуктов ядерно-химического синтеза. Ампулу вскрывали, содержимое ампулы переносили в стеклянный флакон, добавляли 0.5 мл бензола и 0.5 мл ацетонового раствора изоморфного носителя – неактивной соли *N*-фенилхинальдиния (~1 мг/мл) [23, 24]. Непрореагировавший тритированный дифторбензол отгоняли в вакууме. К сухому остатку добавляли 0.5 мл ацетона и отбирали пробы по 5 мкл для разделения меченых соединений методом ТСХ. Радиохроматографию полученных тритированных соединений осуществляли на стеклянных пластинках Analtech

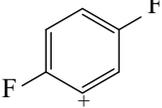
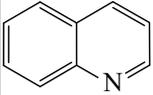
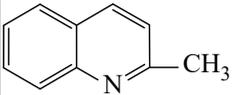
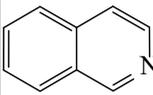
TLC Uniplates USA (C-18 silica gel matrix, UV)  $5 \times 20$  см. Хроматограмму разделяли на зоны шириной 0.5 см, сорбент с которых переносили в сцинтилляционные флаконы с раствором сцинтиллятора на основе диоксана {на 1 л диоксана 100 мл этанола, 60 г нафталина, 8 г ППО (2,5-дифенилоксазол), 0.2 г ПОПОП [1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)-бензол]}.  $\beta$ -Активность меченных тритием соединений измеряли с помощью жидкостного сцинтилляционного счётчика RackBeta 1215 (LKB Wallac, Finland). Для надежного определения радиоактивности флаконы выдерживали не менее 1 сут до полного растворения продуктов в сцинтилляторе.

При получении малоустойчивых и неизвестных органических соединений особенно важно использование комплексных анионов, обладающих высокими стабилизирующими свойствами. Использованный в работе анион  $BF_4^-$ , представляющий собой тетраэдрический симметричный анион, в котором отрицательный заряд равномерно распределен между четырьмя атомами фтора, привлекает вни-



Радиохроматограмма меченных тритием продуктов ион-молекулярных реакций в системе  $C_6F_2H_2T_2$ –хинальдин– $KBF_4$ .

**Таблица 1.** Корреляция ядерно-химических выходов солей *N*-(2,5-дифторфенил)хинолиния, хинальдиния, изохинолиния и их рассчитанных энергетических характеристик

Катион	Энергия катиона, хартри <sup>a</sup>	Субстрат	Энергия субстрата, хартри	Энергия ониевого катиона, хартри	$\Delta E$ , хартри	Выход, %
	-429.6905	 Хинолин	-401.9308	-831.8228	0.2015	21±1 [22]
		 Хинальдин	-441.2521	-871.1469	0.2043	25±1
		 Изохинолин	-401.9291	-831.8251	0.2055	27±1 [29]

<sup>a</sup> 1 хартри = 27.21 эВ.

мание не только химиков [25], но и оказывается крайне перспективным в биологических и медицинских исследованиях [26].

Радиохроматограмма меченных тритием продуктов ион-молекулярной реакции нуклеогенных дифторфенилкатионов с 2-метилхинолином (хинальдином) при хроматографировании в  $\text{CH}_3\text{CN}$  приведена на рисунке.

Близкий к старту пик, вероятно, соответствует четвертичной соли *N*-(2,5-дифторфенил)хинальдиния (по аналогии с проведенными ранее исследованиями [22]), последующие пики – продукты электрофильного замещения по гетероциклическому и аннелированному бензольному кольцу. Выход ониевого соли (в %) рассчитывали как отношение радиоактивности зоны пластинки, на которой оказывался этот продукт после проведения ТСХ ( $R_f$  0–0.1), к радиоактивности всех зон пластинки.

В табл. 1 указаны средние значения и стандартные отклонения, полученные из данных нескольких анализов (до 4). Фон сцинтиллятора на основе диоксана составлял не более 100 имп/мин и учитывался в вычислениях.

С целью дополнительной интерпретации полученных радиохимических результатов были проведены квантово-химические расчёты (функционал B3LYP, базис 6-31G(d) с полной оптимизацией всех геометрических параметров) полных энер-

гий дифторфенильного катиона, хинолина, 2-метилхинолина (хинальдина) и изохинолина, а также продуктов их фенилирования по атому азота. Результаты квантово-химических расчетов также представлены в табл. 1. Квантово-химические расчёты выполнены с помощью пакета программ Firefly [27], частично созданного на основе пакета US GAMESS [28], на суперкомпьютере ПГУ-Кеплер центра «Параллельные и распределённые вычисления» ПГНИУ.

Таким образом, в результате атаки нуклеогенных дифторфенил-катионов по неподеленной электронной паре гетероатома впервые может быть осуществлена реакция прямого фенилирования атома азота в метилбензопиридине с образованием неизвестного ранее кватернизированного производного хинальдиния с дифторзамещением в бензольном кольце при атоме азота. При квантово-химических расчетах выявилась интересная корреляция ядерно-химического выхода дифторзамещенных бензопиридиниевых соединений и рассчитанного выигрыша в энергии ( $\Delta E$  в табл. 1) в ряду хинолин < хинальдин < изохинолин.

Вторым конкурентным направлением взаимодействия генерируемых нуклеогенных катионов является атака по электронной плотности ароматического и гетероциклического кольца – реакция электрофильного замещения ( $S_E$ ) с образованием фторзамещенных производных. Хинолин, подоб-

**Таблица 2.** Рассчитанные величины полных энергий для наиболее вероятных  $\sigma$ -комплексов в случае хинолина, хинальдина и изохинолина

Субстрат	Структура $\sigma$ -комплекса	Полные энергии, хартри
Хинолин		-831.7684
		-831.7653
Хинальдин		-871.0960
		-871.0906
Изохинолин		-831.7637
		-831.7631

но пиридину, является  $\pi$ -электронодефицитным соединением, причём в большей степени дезактивировано по отношению к электрофильному замещению гетероциклическое кольцо, и, согласно литературным данным, замещение преимущественно происходит в положения 8 и 5 и изредка в положение 6, поскольку эти положения имеют повышенную электронную плотность [30, 31]. Детальное изучение продуктов изотопного разбавления (использование хинолина, меченного  $^{14}\text{C}$ ) дало следующие величины парциальных факторов:  $f_3$   $4.57 \times 10^{-12}$ ;  $f_5$   $1.74 \times 10^{-7}$ ;  $f_6$   $5.58 \times 10^{-9}$ ;  $f_7$   $4.76 \times 10^{-11}$ ;  $f_8$   $1.47 \times 10^{-7}$  [32], что также говорит в пользу предполагаемого замещения в положения 5, 8 и 6 бензольного кольца хинолина.

В табл. 2 представлены рассчитанные квантово-химические значения полной энергии для наиболее вероятных  $\sigma$ -комплексов в случае хинолина,

хинальдина и изохинолина. Расчеты моделируют поведение объектов в газовой фазе, т.е. без участия растворителя и, соответственно, без сольватных оболочек. В этих условиях реакции протекают безактивационно: сближение реагентов с расстояния между реакционными центрами в  $3.0 \text{ \AA}$  до длин связей не выявило активационных барьеров. По этой причине можно было оперировать энергиями  $\sigma$ -комплексов.

При рассмотрении данных квантово-химических расчетов можно сделать некоторые предположения. Как и в случае хинолина, преимущественным положением для электрофильного замещения в хинальдине представляется положение С-8 по отношению к С-5. Согласно квантово-химическим расчетам, выигрыш в энергии для двух положений (С-8 и С-5) в случае хинальдина является более значительным, чем это обнаруживается для неза-

мещенного хинолина ( $\Delta E$  0.0054 и 0.0031 хартри). Это говорит в пользу предпочтительного образования 8-*n*-дифторфенилхинальдина. При сравнении радиохроматограмм в отличие от хинолина и изохинолина [22, 29] (в случае изохинолина рассчитанная разница в энергии для изомерных комплексов минимальна – 0.0006 хартри) для хинальдина можно наблюдать более четкое разделение двух пиков (продукта реакции присоединения и замещения). К сожалению, более определенные выводы можно будет сделать только после разработки химического синтеза требуемых неактивных свидетелей.

В заключение хотелось бы отметить, что пока только ядерно-химический метод дает возможность осуществления реакции прямого фенилирования атома азота в производных бензопиридина с вероятным получением ранее неизвестных кватернизированных производных. Генерирование нуклеогенных фенил-катионов с различными заместителями приводит к одновременному введению требуемых заместителей в ароматическое кольцо при четвертичном атоме азота, что существенно расширяет возможности ядерно-химического метода.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстая Т.П. Аммониевые соединения // Химическая энциклопедия: в 5 т. / Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. 623 с.
2. Tsarevsky N.V., Slaveykova V., Manev S. et al. // J. Chem. Educ. 1997. Vol. 74, N 6. P. 734.
3. Onium Compounds—Advances in Research and Application / Ed. Q.A. Acton. Atlanta, Georgia: Scholarly Editions, 2013. 100 p.
4. Lucac M., Mojzis J., Mojzisova G. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2009. Vol. 44, N 12. P. 4970.
5. Неведов В.Д., Торопова М.А., Щепина Н.Е. и др. А.с. СССР № 689196. 1978.
6. Hirsch M., Dhara S., Diesendruck C.E. // Org. Lett. 2016. Vol. 18, N 5. P. 980.
7. Arava S., Diesendruck C.E. // Synthesis. 2017. Vol. 49, N 16. P. 3535.
8. Gopaul K., Shintre S.A., Koorbanally N.A. // Med. Chem. 2015. Vol. 15, N 5. P. 631.
9. Park B.K., Kitteringham N.R., O'Neill P.M. // Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. 2001. Vol. 41. P. 443.
10. Muller K., Faeh C., Diederich F. // Science. 2007. Vol. 317. P. 1881.
11. Zhang X.-J., Lai T.-B., Kong R.Y.-C. // Top. Curr. Chem. 2012. Vol. 308. P. 365.
12. Fluorinated Heterocyclic Compounds. Synthesis, Chemistry, and Applications / Ed. V.A. Petrov. Wiley, 2009. 533 p.
13. Uneyama K. Organofluorine Chemistry. Oxford, UK: Blackwell, 2006. 352 p.
14. Fluorine in Medicinal Chemistry and Chemical Biology / Ed. I. Ojima. Chichester: Wiley–Blackwell, 2009. 624 p.
15. Pausacker K.H. // Aust. J. Chem. 1958. Vol. 11, N 2. P. 200.
16. Brody F., Ruby P.R. Pyridine and Its Derivatives. Part I // The Chemistry of Heterocyclic Compounds / Ed. E. Klingsberg. New York: Interscience, 1960. Vol. 14. 613 p.
17. Begue J.-P., Bonnet-Delpon D. Bioorganic and Medicinal Chemistry of Fluorine. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2008. 366 p.
18. Щепина Н.Е., Аврорин В.В., Бадун Г.А. и др. // ХГС. 2012. Т. 542, № 8. С. 1282.
19. Щепина Н.Е., Аврорин В.В., Бадун Г.А. и др. // Вестн. МГУ. Сер. Химия. 2009. Т. 50, № 5. С. 311.
20. Shchepina N.E., Badun G.A., Nefedov V.D. et al. // Tetrahedron Lett. 2002. Vol. 43. P. 4123.
21. Щепина Н.Е., Аврорин В.В. Патент РФ 2479561. Оpubл. 20.04.2013 // Б.И. 2013. № 11. С. 927.
22. Щепина Н.Е., Аврорин В.В., Бадун Г.А. и др. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 84.
23. Пилюгин Г.Т., Крайнер З.Я. // ДАН СССР. 1951. Т. 81, № 4. С. 609.
24. Роговик М.И., Черняк И.Н., Розум Ю.С. и др. // ЖОХ. 1964. Т. 34. С. 3320.
25. Giltmore B.F. Antimicrobial Ionic Liquids // Ionic Liquids: Applications and Perspectives / Ed. A. Kokorin. InTech, 2011. P. 586.
26. Jauregui-Osoro M., Sunassee K., Weeks A.J. et al. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imag. 2010. Vol. 37, N 11. P. 2108.
27. Granovsky A.A. Firefly. Version 8.0.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
28. Schmidt M.S., Baldrige K.K., Boatz J.A. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347.
29. Щепина Н.Е., Аврорин В.В., Бадун Г.А. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 260.
30. Joule J.A., Mills K. Heterocyclic Chemistry. Blackwell Science, 2010. 5th Ed. 718 p.
31. Brown W.D., Goulliaev A.H. // Synthesis. 2002. N 1. P. 83.
32. Davies D.T. Aromatic Heterocyclic Chemistry (Oxford Chemistry Primers). Oxford: Oxford Univ. Press, 1992. 96 p.

# РАДИАЦИОННАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ $^{14}\text{C}$

© 2020 г. А. А. Лизин<sup>а,\*</sup>, Д. М. Яндаев<sup>а</sup>, А. Ю. Шадрин<sup>б,\*\*</sup>, М. Ю. Калёнова<sup>в,\*\*\*</sup>,  
А. В. Дмитриева<sup>в</sup>, С. В. Томилин<sup>а</sup>, И. С. Голубенко<sup>а</sup>, М. И. Хамдеев<sup>а</sup>, В. Н. Момотов<sup>а</sup>,  
Д. Е. Тихонова<sup>а</sup>, О. С. Дмитриева<sup>а</sup>, А. А. Колобова<sup>а</sup>, С. С. Погляд<sup>а</sup>, М. В. Додонова<sup>а</sup>,  
С. Е. Винокуров<sup>в,\*\*\*</sup>, Б. Ф. Мясоедов<sup>в</sup>

<sup>а</sup> Научно-исследовательский институт атомных реакторов, 433510, Дмитровград Ульяновской обл.,  
Западное шоссе, д. 9

<sup>б</sup> Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов  
им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а

<sup>в</sup> Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 33

<sup>г</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

\*e-mail: lizin@niiar.ru

\*\*e-mail: ashadrin9@yandex.ru

\*\*\* e-mail: vgot@vniit.ru

\*\*\*\* e-mail: vinokurov@geokhi.ru

Получена 14.01.2019, после доработки 22.01.2019, принята к публикации 29.01.2019

Представлены результаты изготовления, изучения радиационной и гидролитической устойчивости магний-калийфосфатной (МКФ) матрицы, которая разрабатывается для целей иммобилизации  $^{14}\text{C}$  – продукта переработки смешанного нитридного уран-плутониевого топлива. Образцы МКФ матрицы, содержащие в своем составе 20 и 40 мас% карбоната кальция как формы отходов, фиксирующей  $^{14}\text{C}$ , были подвергнуты облучению ускоренными электронами с энергией до 2.5 МэВ до доз  $10^6$ ,  $10^7$  и  $10^8$  Гр. Установлено, что деструкция целевых фаз начинается при дозе  $10^7$  Гр вплоть до полного их разложения после накопления дозы  $10^8$  Гр. Не установлено значительного увеличения значений скоростей выщелачивания для всех исследуемых катионов из радиационно-поврежденных образцов после накопления дозы  $10^8$  Гр, оценена продолжительность геологического хранения матрицы до полного разложения основных фиксирующих  $^{14}\text{C}$  фаз.

**Ключевые слова:** магнийфосфатная матрица, иммобилизация  $^{14}\text{C}$ , радиационная устойчивость, химическая устойчивость

**DOI:** 10.31857/S0033831120010116

## ВВЕДЕНИЕ

В рамках реализуемого Госкорпорацией «Росатом» проекта «Прорыв» и создания опытно-демонстрационного реактора БРЕСТ-ОД-300 с пристанционной переработкой СНУП ядерного топлива разрабатываются процессы и аппараты для обращения с радиоактивными отходами (РАО) [1]. Все РАО с целью их длительного долговременного хранения необходимо переводить в твёрдые,

устойчивые, труднорастворимые материалы с высокими показателями качества, прежде всего по радиационной и гидролитической стойкости [2].

Существенным отличием ядерного топливного цикла (ЯТЦ) и схем переработки отработавшего СНУП ядерного топлива (СНУП ОЯТ) является накопление изотопа  $^{14}\text{C}$  в результате захвата нейтронов в ядерном реакторе:  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ . При переработке СНУП ОЯТ практически весь  $^{14}\text{C}$  выделяется в газовую фазу на предварительной

**Таблица 1.** Химический состав полученных образцов МКФ матрицы, содержащих  $\text{CaCO}_3$ 

Содержание $\text{CaCO}_3$ в образцах, мас%	Массовая доля элементов в образцах, %							
	О	Н	Р	Mg	К	Са	С	В
20	57.07	3.49	8.88	6.98	11.17	9.38	2.79	0.23
40	55.22	2.79	7.08	5.58	8.97	15.45	4.68	0.23

стадии окисления (волоксидации) топлива и отделения его от оболочек твэлов. Образующийся углекислый газ, содержащий  $^{14}\text{C}$ , направляют в абсорбционную колонну, которая орошается водным раствором гидроксида натрия в циркуляционном режиме [3]. Для регенерации раствора гидроксида натрия используют гидроксид кальция, который концентрирует  $^{14}\text{C}$  и является отходной формой.

Карбонат кальция является термически неустойчивой формой и при температурах выше  $900^\circ\text{C}$  разлагается. В связи с этим для иммобилизации  $^{14}\text{C}$  может быть использованы только матрицы, получение которых исключает технологические операции термообработки при высоких температурах. К таким материалам можно отнести, прежде всего, МКФ матрицу состава  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [4–7] – синтетический аналог природного минерала К-струвит [8]. Ранее в работе [9] было показано, что МКФ матрица позволяет надежно иммобилизовать карбонат кальция в количестве до 50 мас%.

Цель настоящей работы заключалась в изучении радиационной и гидролитической устойчивости образцов МКФ матрицы, содержащих  $\text{CaCO}_3$ , и оценке влияния внешнего облучения ускоренными электронами на характеристики матрицы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы МКФ матрицы синтезировали по методике, описанной в работе [4]. Для изготовления образцов матрицы в водный раствор добавляли  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , перемешивали в течение 10–15 мин, затем вносили  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , перемешивали, далее при перемешивании добавляли  $\text{MgO}$ , смесь гомогенизировали в течение 5 мин, но не до схватывания. Заключительной стадией было добавление карбоната кальция. После внесения  $\text{CaCO}_3$  визуально наблюдалось незначительное выделение  $\text{CO}_2$  (как ранее показано в работе [9] – не более 3%), а время

затвердевания полученной смеси составило 15–20 мин после внесения оксида магния. Образцы выдерживали во фторопластовых формах в течение 15 сут для набора прочности. Полученные компаунды имели форму плоского прямоугольного параллелепипеда с боковым ребром 3 мм и сторонами основания около 20 мм. Всего было изготовлено по 12 образцов двух составов: с 20 и 40 мас% карбоната кальция (химический состав образцов приведен в табл. 1). При этом по три образца каждого состава использовались для накопления одинаковой поглощенной дозы ( $10^6$ ,  $10^7$  и  $10^8$  Гр), а также в качестве необлученных образцов сравнения.

Облучение образцов проводили на импульсном линейном ускорителе электронов ИЛУ-6 с энергией до 2.5 МэВ. Время экспозиции для достижения заданных доз определяли по калибровке пленочных дозиметров СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000), расположенных на различном расстоянии от центра пучка. Мощность поглощенной дозы составляла  $(1.1–2.5) \times 10^3$  Гр/с в зависимости от расположения образца на ускорителе от центра пучка электронов. Величину поглощенной дозы рассчитывали из спектров поглощения при длине волны 513 нм облученной пленки дозиметра, полученных с использованием сканирующего спектрофотометра СФ-56. В качестве образца сравнения использовали необлученные образцы пленки.

Фазовый состав образцов МКФ матрицы изучали рентгеновским дифракционным методом (ДРОН-7). Для идентификации фазового состава использовали картотеки рентгеновских дифракционных данных JCPDS [10] и комплекс программ RENTGEN. Индексирование и расчет параметров целевой фазы образцов матрицы ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) проводили методом наименьших квадратов по программе СНЕКCELL.

Гидролитическую устойчивость образцов (характеристики образцов приведены в табл. 2) определяли в соответствии с ГОСТ 52126-2003 [11]

**Таблица 2.** Характеристика образцов МКФ матрицы, использованных для определения гидролитической устойчивости

Содержание CaCO <sub>3</sub> в образцах, мас%	Поглощенная доза, Гр	Площадь поверхности, см <sup>2</sup>	Плотность образца, г/см <sup>3</sup>	Масса образца, г
20	0 <sup>a</sup>	11.4	1.75	2.34
	10 <sup>6</sup>	11.9	1.68	2.17
	10 <sup>7</sup>	11.1	1.32	1.70
	10 <sup>8</sup>	10.9	1.32	1.49
40	0 <sup>a</sup>	10.3	1.67	1.93
	10 <sup>6</sup>	10.2	1.67	1.78
	10 <sup>7</sup>	10.2	1.56	1.60
	10 <sup>8</sup>	10.5	1.49	1.40

<sup>a</sup> Необлученные образцы сравнения.

при контакте с бидистиллированной водой при комнатной температуре (около 25°C). Образцы на платиновой проволоке помещали в центре фторопластовых стаканов, отбор проб проводили через 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 сут. При этом полученный раствор после выщелачивания в полном объеме изымали для анализа после каждого периода выщелачивания и заливали новую порцию бидистиллированной воды.

Определение содержания калия, магния, кальция и фосфора (с пересчетом на PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-ион) в растворах проводили методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии на установке, включающей спектрометры СТЭ-1 с фотодиодной линейкой МАЭС № М10052 и PGS-2 с фотодиодной линейкой МАЭС № М08077 с программным обеспечением «Атом-3.3» и генератором «Везувий-3». Для построения градуировочных графиков и определения концентрации элементов в пробах использовали образцы сравнения (ОС). Аликвоты проб и ОС объемом 0.05 см<sup>3</sup> наносили на торец угольного электрода, высушивали под ИК лампой и анализировали атомно-эмиссионным методом в дуге переменного тока силой 12 А и времени экспозиции 20 с. Градуировочные зависимости строили в программе Атом 3.3 в логарифмических координатах.

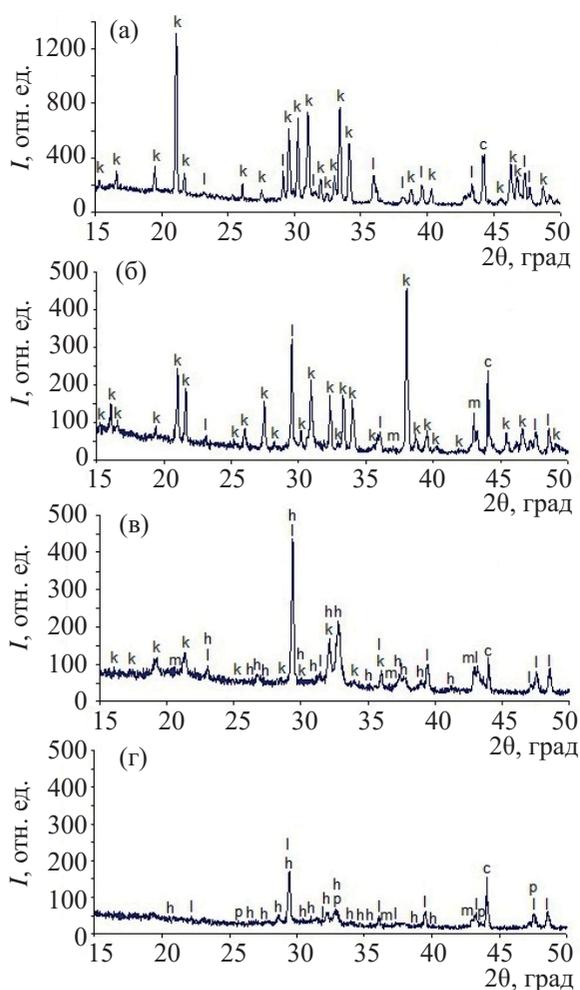
Определение карбонат-ионов проводили методом титрования с использованием двух индикаторов – фенолфталеина и метилового оранжевого [12, 13]. При титровании смеси ионов OH<sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

исходили из того, что с фенолфталеином гидроксид-ион и карбонат-ион оттитровываются до H<sub>2</sub>O и до гидрокарбонат-иона соответственно, а с метиловым оранжевым – до H<sub>2</sub>O и до H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> соответственно. Разница в объемах соляной кислоты при титровании с двумя индикаторами соответствует титрованию HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> до H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Поэтому сначала раствор титровали с фенолфталеином до обесцвечивания (V<sub>1</sub>), а затем добавляли метиловый оранжевый и продолжали титровать до появления оранжевого цвета (V<sub>2</sub>). Содержание карбонат-ионов рассчитывали в соответствии с формулой (1):

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot 2V_2}{V_{\text{p-ра}}}, \quad (1)$$

где  $c(\text{CO}_3^{2-})$  – концентрация карбонат иона, моль/л;  $c(\text{HCl})$  – концентрация соляной кислоты, моль/л;  $V_{\text{p-ра}}$  – объем аликвоты, взятой для титрования, мл.

Раствор 0.01 н. HCl для титрования готовили растворением стандарт-титра 0.1 н. HCl в 1000 мл дистиллированной воды с последующим 10-кратным разбавлением. Для титрования использовали бюретки объемом 25 мл второго класса точности, изготовленные по ГОСТ 29251-91. Конечную точку титрования определяли визуально. Для учета количества карбонат-ионов, накопившихся за счет поглощения CO<sub>2</sub> из воздуха за время проведения эксперимента, каждый раз титровали бидистиллированную воду, которая выдерживалась в том же помещении и в течение того же времени, что



**Рис. 1.** Вид рентгенограмм необлученного (а) и облученных электронами до доз  $10^6$  (б),  $10^7$  (в) и  $10^8$  Гр (г) образцов МКФ, содержащей 20%  $\text{CaCO}_3$ . Отнесение рефлексов к фазам: к –  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , л –  $\text{CaCO}_3$ , м –  $\text{MgO}$ , h –  $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , р –  $\text{MgCO}_3$ , n –  $\text{CaO}$ , г –  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , с – алмаз. То же на рис. 2.

и контактная вода с образцами МКФ матрицы. Концентрация карбонат-ионов в бидистиллированной воде находилось на уровне 10% от их содержания в растворах после выщелачивания.

Дополнительно содержание карбонат-ионов в растворах после выщелачивания образцов магний-фосфатной матрицы определяли с использованием карбонатселективного электрода ХС- $\text{CO}_3$ -001.

Предварительно проводили калибровку ионоселективного электрода с использованием стандартных растворов гидрокарбоната натрия с концентрацией  $10^{-6}$ – $10^{-2}$  моль/л. Исходный раствор

концентрации 0.01 моль/л готовили растворением навески кристаллического  $\text{NaHCO}_3$  марки х.ч. в 100 мл дистиллированной воды, остальные растворы – последовательным десятикратным разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭСР10101.

В приготовленных стандартных растворах определяли потенциал карбонат-селективного электрода. По полученным данным строили график зависимости потенциала электрода от отрицательного логарифма концентрации карбонат-ионов в растворе.

Затем измеряли потенциал электрода в анализируемых пробах. Сравнивая полученное значение потенциала с калибровочным графиком, определяли концентрацию карбонат-ионов в анализируемой пробе.

Погрешность в определении ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $c(\text{CO}_3^{2-})$ , ионов бора и фосфора в исходной дистиллированной воде и в растворах после выщелачивания не превышала 20–25%.

Интегральную скорость выщелачивания компонентов рассчитывали по формуле (2)

$$R_i = \frac{m_i}{f_i \cdot S \cdot t_n}, \quad (2)$$

где  $R_i$  – скорость выщелачивания, г/( $\text{см}^2 \cdot \text{сут}$ );  $m_i$  – масса  $i$ -го элемента в растворе после выщелачивания, г;  $f_i$  – массовая доля элемента в образце;  $S$  – открытая «геометрическая» поверхность образца,  $\text{см}^2$ ;  $t_n$  – продолжительность  $n$ -го периода выщелачивания, сут.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгендифракционные картины изученных образцов МКФ матрицы, содержащих 20 и 40 мас%  $\text{CaCO}_3$ , приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Показано, что образцы состоят из двух основных фаз – тригонального  $\text{CaCO}_3$  и орторомбического  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Фазовый состав матриц после облучения до дозы  $10^6$  Гр отличается присутствием дополнительной фазы  $\text{MgO}$  (которая также присутствует в виде продукта деструкции при увеличении поглощенной дозы) и снижением интенсивностей рефлексов

основных фаз. Фазовый состав образцов с 20 и 40 мас%  $\text{CaCO}_3$  после их облучения до доз не более  $10^7$  Гр идентичен. После облучения материалов до доз выше  $10^7$  и  $10^8$  Гр наблюдается существенное изменение фазового состава. Так, при достижении дозы  $10^7$  Гр интенсивности рефлексов фазы  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  существенно снижаются (до уровня минорной примесной фазы), и кроме фаз со структурами  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgO}$  присутствуют фазы  $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$ .

При достижении дозы  $10^8$  Гр дифракционные рефлексы фазы  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не регистрируются для обоих составов. Образцы с 20%  $\text{CaCO}_3$  образованы фазами орторомбического  $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , тригонального  $\text{CaCO}_3$ , тригонального  $\text{MgCO}_3$  минорной фазой  $\text{MgO}$ , и, возможно, кубической фазой  $\text{K}_2\text{O}$ . В то же время образцы с 40%  $\text{CaCO}_3$  сложены из фаз тригонального  $\text{CaCO}_3$ , кубического  $\text{MgO}$ , моноклинного пирофосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и минорной фазы  $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Такое изменение фазового состава, вероятно, связано с полной радиационной деструкцией целевых фаз и их разложением на более простые и термодинамически более устойчивые кристаллические структуры за счет разрыва химических связей и кристаллизацией новых фаз под действием ускоренных электронов.

По результатам индирования полученных рентгенограмм были рассчитаны параметры кристаллической решетки орторомбической фазы  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (табл. 3). Изменение параметров кристаллической решетки и ее объема после облучения до доз не более  $10^7$  Гр незначительно. Отсутствие существенных изменений в значениях параметров элементарной ячейки целевой фазы  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , которая будет фиксировать изотоп  $^{14}\text{C}$ , очевидно, связано с незначительной способностью ускоренных электронов с энергией до 2.5 МэВ к смещению ядер атомов в кристаллической решетки из своих позиций. Этот факт крайне важен при длительном хранении матрицы с включением долгоживущего изотопа  $^{14}\text{C}$  (период полураспада 5730 лет), испытывающего  $\beta^-$ -превращение, так как материал матрицы при этом не будет подвержен существенному радиационному набуханию.

Разница в полученных результатах количественного анализа и значениях концентраций карбонат-

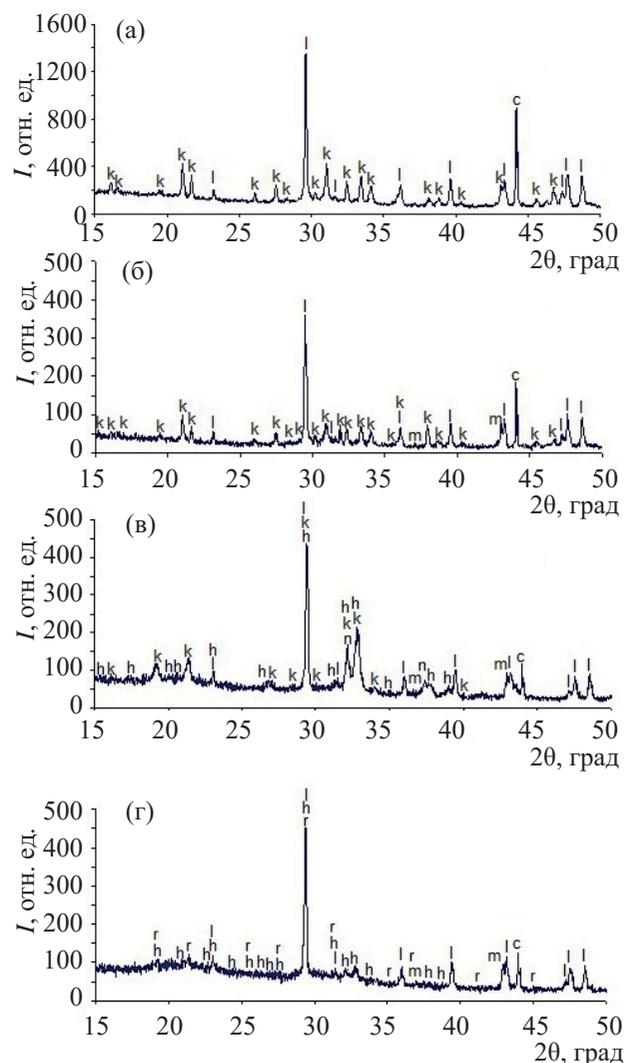


Рис. 2. Вид рентгенограмм необлученного (а) и облученных электронами до доз  $10^6$  (б),  $10^7$  (в) и  $10^8$  Гр (г) образцов МКФ, содержащей 40%  $\text{CaCO}_3$ .

ионов в растворах после выщелачивания (для двух независимых методов – титриметрического и потенциометрического) не превышала 5% для одних и тех же проб.

Данные о скоростях выщелачивания компонентов как облученных, так и необлученных образцов МКФ матрицы, содержащих 20 и 40 мас%  $\text{CaCO}_3$ , приведены в табл. 4 и 5 соответственно. Из сравнения этих данных видно, что скорость выщелачивания компонентов существенно не зависит ни от наполнения по  $\text{CaCO}_3$ , ни от поглощенной дозы.

**Таблица 3.** Параметры орторомбической фазы  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$  необлученных и облученных образцов МФМ

Содержание $CaCO_3$ в образцах, мас%	Поглощенная доза, Гр	Параметры кристаллической решетки			
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
20	0	6.874±0.015	6.149±0.006	11.060±0.020	467.5±1.5
	$10^6$	6.873±0.012	6.170±0.010	11.060±0.020	470.8 ±1.5
	$10^7$	6.875±0.022	6.140±0.010	11.166±0.028	471.6±2.4
40	0	6.870±0.010	6.143±0.008	11.064±0.018	467.6 ±1.7
	$10^6$	6.898±0.014	6.158±0.008	11.063±0.019	469.9 ±1.6
	$10^7$	6.840±0.026	6.180±0.020	11.164±0.030	472.0 ±3.0

**Таблица 4.** Скорость выщелачивания образцов МФМ матрицы, содержащих 20 мас%  $CaCO_3$ , облученных ускоренными электронами

Поглощенная доза, Гр	Период, сут	Скорость выщелачивания компонентов, г/(см <sup>2</sup> ·сут)				
		K	Mg	Ca	$PO_4^{3-}$	$CO_3^{2-}$
0	1	$3.5 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-2}$
	3	$1.7 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-2}$
	7	$8.8 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$
	10	$6.5 \times 10^{-3}$	$6.5 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-3}$
	14	$4.7 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$7.8 \times 10^{-4}$	$7.2 \times 10^{-3}$
	21	$3.3 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$5.8 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-3}$
	28	$2.5 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-3}$
$10^8$	1	$3.4 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-2}$
	3	$1.7 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-2}$
	7	$9.5 \times 10^{-3}$	$7.3 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$
	10	$7.4 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-5}$	$8.5 \times 10^{-4}$	$9.5 \times 10^{-3}$
	14	$5.3 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-5}$	$6.8 \times 10^{-4}$	$8.3 \times 10^{-3}$
	21	$3.6 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$6.6 \times 10^{-3}$
	28	$2.7 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{-3}$

С течением времени скорость выщелачивания компонентов закономерно уменьшается. Это объясняется основной кинетической стадией коррозии матрицы – начальной скоростью выщелачивания. Относительно высокие скорости выщелачивания объясняются механизмом ионного обмена и диффузией контактного раствора за

счет компенсации заряда поверхности матрицы молекулами воды, и, как следствие, гидролизом компонентов матрицы. В целом можно отметить, что скорости выщелачивания находятся на допустимом уровне и несколько превышают его для отдельных компонентов МФМ. Значения скоростей выщелачивания в соответствии с

**Таблица 5.** Скорость выщелачивания образцов МКФ матрицы, содержащих 40 мас% CaCO<sub>3</sub>, облученных ускоренными электронами

Поглощенная доза, Гр	Период, сут	Скорость выщелачивания компонентов, г/(см <sup>2</sup> ·сут)				
		K	Mg	Ca	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
0	1	4.7×10 <sup>-2</sup>	3.0×10 <sup>-3</sup>	9.7×10 <sup>-5</sup>	2.0×10 <sup>-2</sup>	3.5×10 <sup>-2</sup>
	3	2.2×10 <sup>-2</sup>	1.7×10 <sup>-3</sup>	6.0×10 <sup>-5</sup>	9.2×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-2</sup>
	7	1.1×10 <sup>-2</sup>	8.8×10 <sup>-4</sup>	2.6×10 <sup>-5</sup>	4.7×10 <sup>-3</sup>	8.0×10 <sup>-3</sup>
	10	8.2×10 <sup>-3</sup>	7.6×10 <sup>-4</sup>	1.8×10 <sup>-5</sup>	3.4×10 <sup>-3</sup>	6.0×10 <sup>-3</sup>
	14	6.0×10 <sup>-3</sup>	6.6×10 <sup>-4</sup>	1.3×10 <sup>-5</sup>	2.5×10 <sup>-3</sup>	4.7×10 <sup>-3</sup>
	21	4.2×10 <sup>-3</sup>	6.2×10 <sup>-4</sup>	1.3×10 <sup>-5</sup>	1.8×10 <sup>-3</sup>	3.3×10 <sup>-3</sup>
	28	3.3×10 <sup>-3</sup>	5.7×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-5</sup>	1.4×10 <sup>-3</sup>	2.8×10 <sup>-3</sup>
10 <sup>8</sup>	1	4.0×10 <sup>-2</sup>	3.0×10 <sup>-3</sup>	6.5×10 <sup>-5</sup>	4.6×10 <sup>-3</sup>	4.0×10 <sup>-2</sup>
	3	2.0×10 <sup>-2</sup>	1.6×10 <sup>-3</sup>	4.3×10 <sup>-5</sup>	2.4×10 <sup>-3</sup>	1.7×10 <sup>-2</sup>
	7	1.1×10 <sup>-2</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>	2.8×10 <sup>-5</sup>	1.3×10 <sup>-3</sup>	9.8×10 <sup>-3</sup>
	10	8.8×10 <sup>-3</sup>	9.0×10 <sup>-4</sup>	2.6×10 <sup>-5</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>	8.0×10 <sup>-3</sup>
	14	6.3×10 <sup>-3</sup>	8.1×10 <sup>-4</sup>	2.3×10 <sup>-5</sup>	8.1×10 <sup>-4</sup>	6.7×10 <sup>-3</sup>
	21	4.3×10 <sup>-3</sup>	6.8×10 <sup>-4</sup>	2.0×10 <sup>-5</sup>	6.2×10 <sup>-4</sup>	5.1×10 <sup>-3</sup>
	28	3.3×10 <sup>-3</sup>	5.9×10 <sup>-4</sup>	1.9×10 <sup>-5</sup>	5.0×10 <sup>-4</sup>	4.3×10 <sup>-3</sup>

действующими нормативами для цементных компаундов регламентируются только для радионуклидов <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr [14, 15] и не должны превышать значения 10<sup>-3</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут).

Результаты настоящих исследований позволяют оценить время хранения МФМ матрицы вплоть до ее полной деструкции. Так, например, возьмем для примера образец с загрузкой 20 мас% по CaCO<sub>3</sub>. При переработке ОЯТ, по данным расчетов, на операциях волоксидации нитридного ОЯТ образуется 1.28 кг <sup>14</sup>C в год с общей активностью 6.9·10<sup>14</sup> Бк. После улавливания <sup>14</sup>C и отверждения образуется около 682 кг CaCO<sub>3</sub> из абсорбционной колонны и, соответственно, МКФ матрица массой 3410 кг с содержанием CaCO<sub>3</sub> 20 мас%. Удельная активность матрицы составит 6.9×10<sup>14</sup>/3410 = 2.02×10<sup>11</sup> Бк/кг. При дозе 10<sup>8</sup> Гр материал будет полностью подвергнут деструкции, т.е. получит энергию 10<sup>8</sup> Дж на 1 кг. Так как для <sup>14</sup>C T<sub>1/2</sub> = 5730 лет, а энергия одного β-распада <sup>14</sup>C составляет 156.47 кэВ, то по закону радиоактивного распада МФМ с содержанием CaCO<sub>3</sub> 20% накопит дозу 10<sup>8</sup> Гр приблизительно за 2300 лет при условии

того, что вся энергия, выделившаяся при β-распаде <sup>14</sup>C будет поглощена веществом. Для более точной оценки сроков хранения матриц с целью окончательного обоснования сроков и условий геологического хранения <sup>14</sup>C, окончательного выбора МКФ матрицы для иммобилизации <sup>14</sup>C в составе карбоната кальция и выбора оптимальной загрузки необходимо проведение ядерно-физических расчетов.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Масленников А.Г., Кащеев В.А., Третьякова С.Г., Шмидт О.В., Виданов В.Л., Устинов О.А., Волк В.И., Веселов С.Н., Ишунин В.С. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 234. (Shadrin A.Yu., Dvoeglazov K.N., Maslennikov A.G., Kashcheev V.A., Tret'yakova S.G., Shmidt O.V., Vidanov V.L., Ustinov O.A., Volk V.I., Veselov S.N., Ishunin V.S. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 3. P. 271. doi 10.1134/S1066362216030085)

2. Федеральный закон №190 ФЗ « Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» // Рос. газета. Федеральный выпуск № 5529 от 15 июля 2011 г.
3. Якунин С.А., Устинов О.А., Шадрин А.Ю., Шудегова О.В. // Атом. энергия, 2016. Т. 120, №3. С. 176. (Yakunin S.A., Ustinov O.A., Shadrin A.Yu., Shudegova O.V. // At. Energy. 2016. Vol. 120, N 3. P. 229. doi 10.1007/s10512-016-0122-y)
4. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 66. (Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 1. P. 70. doi 10.1134/S1066362218010125).
5. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F. // Materials. 2018. Vol. 11. P. 976. doi 10.3390/ma11060976.
6. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 315, N 3. P. 481. doi 10.1007/s10967-018-5698-3.
7. Wagh A.S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. Amsterdam: Elsevier, 2016. 2nd ed. 422 p.
8. Graeser S., Postl W., Bojar H.-P. et al. // Eur. J. Mineral. 2008. Vol. 20, N 4. P. 629. doi 10.1127/0935-1221/2008/0020-1810.
9. Дмитриева А.В., Каленова М.Ю., Куликова С.А. и др. // ЖПХ. 2018. Т. 91, № 4. С. 572. (Dmitrieva A.V., Kalenova M.Yu., Kulikova S.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. Vol. 91, N 4. P. 641. doi 10.1134/S107042721804016X).
10. Powder Diffraction File. International Center for Diffraction Data. Swarthmore, Pennsylvania (USA), 1999.
11. ГОСТ 52126-2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания: Национальный стандарт Российской Федерации. М.: Изд-во стандартов, 2003.
12. Булатов А.В., Зеймаль А.Е. и др. Методические указания к практикуму «Химические методы анализа»: Учеб. пособие. СПб.: ВВМ, 2010. 54 с.
13. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т. 2: Теоретические основы. Количественный анализ. М.: Химия, 1971. 456 с.
14. НП-019-15: Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности».
15. ГОСТ Р 51883-2002: Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. М.: Изд-во стандартов, 2002. 3 с.

# СОДЕРЖАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИОНУКЛИДОВ УГЛЕРОДА-14 И ХЛОРА-36 В РЕАКТОРНОМ ГРАФИТЕ И В БИОСФЕРЕ (ЕСТЬ ЛИ ПРОБЛЕМА С УГЛЕРОДОМ-14 И ХЛОРОМ-36, КОГДА МЫ ГОВОРИМ О ПЕРЕРАБОТКЕ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА?)

© 2020 г. Б. Ф. Петров<sup>a</sup>, Ю. А. Похитонов<sup>a,\*</sup>

*Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28*

*\*e-mail: ypokh@khlopin.ru*

Получена 22.01.2019, после доработки 18.04.2019, принята к публикации 25.04.2019

Приведено сравнение количеств техногенного углерода и хлора, содержащегося в реакторном графите и в биосфере. Общее количество  $^{14}\text{C}$  на Земле и в атмосфере, по приблизительной оценке, составляет  $2.0 \times 10^8$  Ки, в то время как во всем реакторном графите в России эта величина не более  $3 \times 10^7$  Ки. Количество  $^{36}\text{Cl}$  в реакторном графите составляет примерно  $(0.2-5) \times 10^3$  Ки, что во много раз меньше его содержания в океане –  $7.16 \times 10^8$  Ки. Поэтому при размещении отходов реакторного графита в приповерхностном хранилище выход  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  не приведет к существенным диспропорциям их накопления в биосфере.

**Ключевые слова:** реакторный графит, углерод-14, хлор-36

**DOI:** 10.31857/S0033831120010128

## ВВЕДЕНИЕ

При выводе из эксплуатации уран-графитовых реакторов графит становится отдельным видом специфичных отходов атомной энергетики, и однозначного решения проблемы обращения с ними нет ни в одной стране в мире [1, 2]. Согласно существующим в России нормативным документам, реакторный графит в зависимости от содержания радиоактивных примесей может быть отнесен ко 2-му или 1-му классу опасности отходов, которые необходимо захоранивать исключительно в ПГЗРО. Пришло время сформировать адекватное отношение к проблеме опасности, обусловленной содержанием  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  в реакторном графите. Решение данного вопроса напрямую связано с выбором технологии обращения с этими отходами. По нашему мнению, для выбора наименее затратных вариантов обращения с графитом необходим обоснованный пересмотр норм по содержанию в нем примесей  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$ .

В настоящем сообщении приведено сравнение количеств техногенного углерода и хлора, содержащегося в реакторном графите, по отношению к их количеству в биосфере и в других техногенных источниках.

**Содержание  $^{14}\text{C}$  в биосфере и  $^{36}\text{Cl}$  без учета техногенных процессов.** Долгоживущий изотоп углерода  $^{14}\text{C}$  образуется как в естественных, так и в искусственных условиях и, попадая в окружающую среду, способен оказывать негативное воздействие на жизнедеятельность живых организмов [3]. Вопросы накопления и поведения  $^{14}\text{C}$  в природе стали предметом детального изучения только в конце XX столетия, когда стало понятно, что проведение испытаний ядерного оружия может привести к резкому росту содержания  $^{14}\text{C}$  в живых организмах. Рост концентрации радиоактивного углерода в живых организмах поставил перед учеными правомерный вопрос о возможных последствиях, в том числе и последствиях отдаленных, влияющих на будущие поколения.

**Таблица 1.** Усредненные значения удельной активности  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  в облученном реакторном графите, Бк/г [7–10]

Нуклид	Кладка И-1 СХК	Кладка ЭИ-2 СХК	Кладка РБМК Чернобыльской АЭС	Графит УГР Magnox	Графит УГР Cadarache, Франция
$^{14}\text{C}$	$2.3 \times 10^6$	$1.4 \times 10^6$	$1.1 \times 10^5$	$2.2 \times 10^4$	$(5.6 \pm 1.1) \times 10^4$
$^{36}\text{Cl}$	$(0.5-1.1) \times 10^2$	$(0.5-1.1) \times 10^2$	$1.0 \times 10^3$		$(7.5 \pm 1.5) \times 10^3$

В природе появление  $^{14}\text{C}$  обусловлено протеканием ряда реакций, из которых определяющей является реакция  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ . Остальные пути образования  $^{14}\text{C}$  играют менее значимую роль ввиду малых сечений взаимодействия или низкого содержания углеродобразующих изотопов ( $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) [4, 5].

Средняя интенсивность образования естественного  $^{14}\text{C}$  в атмосфере составляет  $2.5 \text{ атом} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  земной поверхности, или  $1.54 \text{ ПБк/год}$ . Равновесное количество  $^{14}\text{C}$  в биосфере остается на уровне  $8.5 \times 10^{18} \text{ Бк}$ . При этом основное количество  $^{14}\text{C}$  накапливается в глубинных слоях океана (92%) [4].

Концентрация естественного  $^{14}\text{C}$  в земной биосфере одинакова и равна  $238 \text{ Бк/кг}$  стабильного углерода. Такая же концентрация  $^{14}\text{C}$  приходится на единицу массы углерода, входящего в органы и ткани человека. И эта величина является природным фактором, на который мы не можем повлиять.

Радионуклид  $^{36}\text{Cl}$ , как и  $^{14}\text{C}$ , образуется в стратосфере и тропосфере в результате ядерных реакций, преимущественно на аргоне, и попадает в тропосферу во время сезонного переноса массы воздуха через тропопаузу. Оценка средней глобальной скорости образования  $^{36}\text{C}$  в атмосфере дает величину 20 атомов в секунду на квадратный метр. Равновесная активность  $^{36}\text{Cl}$  примерно равна  $\sim 1 \text{ Бк/кг}$ , и содержание только в океане составляет  $2.65 \times 10^{19} \text{ Бк}$  [5].

Нет необходимости приводить ссылки в качестве доказательства того, что повышение концентрации антропогенного  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  во внешней среде представляет большую экологическую проблему. И вполне очевидно, что источником техногенных нуклидов  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  являются ядерная энергетика во всех ее проявлениях. Попробуем рассмотреть составляющие компоненты ядерной энергетике, так или иначе определяющие рост концентрации  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  в биосфере.

При взрыве ядерных устройств нейтроны поглощаются ядрами азота-14 с образованием техногенного  $^{14}\text{C}$ . Очевидно, что количество зависит от типа бомбы, конструкции, мощности, а также и от места проведения испытаний. За период испытаний с 1945 по 1968 гг. количество  $^{14}\text{C}$ , которое появилось в атмосфере, по разным оценкам находится в пределах от  $92 \times 10^{27}$  до  $443 \times 10^{27}$  атомов  $^{14}\text{C}$  [4]. Но не будем также забывать, что еще до начала испытаний работали промышленные уран-графитовые реакторы (ПУГР), которые наработали плутоний и которые также были источником  $^{14}\text{C}$ .

После подписания Договора о запрещении проведения испытаний поступление техногенных  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  в биосферу резко сократилось, и их содержание должно постепенно снижаться до равновесного уровня, который существовал до появления ядерного оружия.

Попробуем сопоставить приведенные данные с содержанием  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  в реакторном графите. Расчетные оценки накопления  $^{14}\text{C}$  в графите промышленных реакторов (ПУГР) приведены в работах [2, 6]. Для флюенса  $10^{23} \text{ нейтр/см}^2$  и при исходном содержании примеси азота в графите  $34 \times 10^{-6} \text{ мас\%}$  удельная активность  $^{14}\text{C}$ , накопленного в результате активации, составляет  $0.34 \text{ МБк/г}$ . Удельная активность  $^{14}\text{C}$ , накопленного за счет активации азота в порах, равна  $1.2 \text{ МБк/г}$ . Таким образом, суммарное накопление  $^{14}\text{C}$  из азота по двум каналам составляет  $1.5 \text{ МБк/г}$ .

Не будем забывать и о другом источнике образования  $^{14}\text{C}$  в графите – реакции  $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ . Но поскольку концентрация  $^{13}\text{C}$  в природном углероде равна  $1.03\%$ , вклад в общую активность образовавшегося  $^{14}\text{C}$  составляет около  $5\%$  [6]. Отметим, что полученные экспериментальные данные по содержанию  $^{14}\text{C}$  в графите ПУГР хорошо согласуются с результатами расчетной оценки.

Данные по содержанию  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  в реакторном графите приведены в табл. 1.

**Таблица 2.** Данные по содержанию  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  в разных источниках

Объект	Содержание $^{14}\text{C}$ и $^{36}\text{Cl}$
Биосфера	Общая активность $^{14}\text{C}$ в атмосфере $2.3 \times 10^8$ Ки. Общее количество $^{14}\text{C}$ на Земле около 50 т ( $20.0 \times 10^7$ Ки) Общая активность $^{36}\text{Cl}$ в океане $7.16 \times 10^8$ Ки
Ядерные испытания	Общая активность $^{14}\text{C}$ $(2-10) \times 10^7$ Ки
Реакторный графит	$^{14}\text{C}$ в мире $0.89 \times 10^6 - 1.45 \times 10^7$ Ки, в России $0.17 \times 10^6 - 0.29 \times 10^7$ Ки $^{36}\text{Cl}$ в мире $(0.8-8) \times 10^3$ Ки, в России $(0.2-5) \times 10^3$ Ки

Согласно оценкам, в мире накоплено около 300 тыс. т отработавшего графита. Если перемножить приведенные выше значения содержания  $^{14}\text{C}$  в графите, получаем значение  $0.89 \times 10^6 - 1.45 \times 10^7$  Ки во всем объеме реакторного графита в мире и, соответственно, в России  $1.7 \times 10^5 - 2.9 \times 10^6$  Ки (условно в пересчете на 60 тыс. т). Много это или мало? Попробуем сравнить с другими источниками поступления техногенного  $^{14}\text{C}$ .

После прекращения испытаний ядерного оружия (и наработки плутония в ПУГР), единственными значимыми источниками техногенного  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  становятся АЭС и предприятия по переработке ОЯТ. В активной зоне атомных реакторов  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  образуются при взаимодействии нейтронов с примесями азота, углерода, хлора и кислорода в материалах конструкций, теплоносителя и замедлителя.

Накопление  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  в самом облученном топливе не может конкурировать с их количествами, выделяемыми при работе АЭС (табл. 2).

Из приведенной таблицы видно, что даже в случае непредвидимых ситуаций и неконтролируемых процессов при приповерхностном хранении реакторного графита выход  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  не может внести существенных диспропорций в их накоплении в биосфере. Вместе с тем, любые операции по переработке графита только увеличат объем отходов и потребуют дополнительных расходов. В то же время не будем забывать, что сам графит является вполне приемлемым материалом для фиксации  $^{14}\text{C}$ .

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wickham A.J., Drace Z., Treatment of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal: A New IAEA Collaborative Research Program // Waste Management Conf. Phoenix, Arizona (USA), February 26–March 1, 2012.
2. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В., Зубарев В.Н., Алеева Т.Б., Гирке Н.А. Радиоактивный реакторный графит: Монография. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. 148 с.
3. Распределение естественного и искусственного углерода-14 и создаваемые им тканевые дозы : Докл. НКДАР ООН. А/АС, 82/ R137, 1961. 29 с.
4. Калистратова В.С., Беляев И.К., Жорова Е.С. и др. Радиобиология инкорпорированных радионуклидов / Под ред. В.С. Калистратовой. М.: Изд-во ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2012. 464 с.
5. Добровольский В.В. Основы биогеохимии: Учебник для студ. вузов. М.: Академия, 2003. 400 с.
6. Гирке Н.А., Бушуев А.В., Кожин А.Ф. и др. // Атом. энергия. 2012. Т. 112, № 1. С. 51.
7. Бушуев А.В., Верзилов Ю.М., Зубарев В.Н. и др. // Атом. энергия. 2002. Т. 92, № 6. С. 477.
8. Домашев Е.Д., Симановский В.М. // Пром. теплотехника. 1999. Т. 21, № 4–5. С. 111.
9. McDermott L. Characterisation and Chemical Treatment of Irradiated UK Graphite Waste: PhD Thesis. Manchester: Univ. of Manchester, 2011.
10. Бушуев А.В., Алеева Т.Б., Кожин А.Ф. и др. Анализ содержания радионуклидов в образце облученного реакторного графита из Франции. М.: МИФИ, ИФХ РАН, 2002.



**ДМИТРИЙ НИКОЛАЕВИЧ СУГЛОБОВ (28.12.1930–26.11.2019)**

Фундаментальная радиохимическая наука понесла тяжелую утрату. 26 ноября 2019 г. ушел из жизни заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат Государственной премии СССР и Премии им. В. Г. Хлопина РАН, доктор химических наук, профессор Дмитрий Николаевич Суглобов.

Д. Н. Суглобов родился 28 декабря 1930 г. в Ленинграде, в 1953 г. окончил химический факультет Ленинградского государственного университета. Практически вся трудовая жизнь Д. Н. Суглобова была связана с Радиевым институтом им. В. Г. Хлопина, в котором он проработал с 1958 г. до конца своих дней, пройдя путь от старшего лаборанта до начальника лаборатории и сектора, защитив кандидатскую (1961 г.) и докторскую (1970 г.) диссертации.

На протяжении нескольких десятилетий Дмитрий Николаевич возглавлял фундаментальные радиохимические исследования в Радиевом институте. Круг его научных интересов был чрезвычайно широк и включал экстракционную химию радиоэлементов, химию актинидов и продуктов деления в неводных растворах, координационную химию и фотохимию актинидов, химию карбониллов технеция, химию летучих соединений радиоэлементов, спектроскопию, структурную химию, получение новых катализаторов, миграцию радионуклидов в почвах и ряд других направлений. Дмитрий Николаевич никогда не боялся браться за новые направления и никогда не противопоставлял фундаментальные и прикладные исследования. Фундаментальность означала для него не удаленность от практических задач, а стремление понять причины явлений и выявить их закономерности. «Суглобовский» стиль работы всегда подразумевал внимательный, детальный и систематичный анализ всех экспериментальных результатов, их сопоставление. Дмитрий Николаевич никогда не ограничивался простой констатацией результатов, а искал для них логичное научное объяснение. Глубина проработки материала всегда имела для него приоритет перед сиюминутными интересами даже в сложные для отечественной науки времена.

Дмитрий Николаевич вел большую научно-организационную работу. Он был заместителем председателя Межведомственного совета по радиохимии при Российской академии наук и Госкорпорации «Росатом», членом диссертационных советов при Радиевом институте им. В. Г. Хлопина и химическом факультете СПбГУ, заместителем Главного редактора журнала «Радиохимия». Он был автором монографии, ряда патентов и сотен статей в ведущих российских и международных научных журналах, активно участвовал в мировой научной жизни, пользовался огромным авторитетом среди как российских, так и зарубежных коллег. Дмитрий Николаевич уделял много внимания воспитанию научных кадров. Среди его учеников – более десяти докторов и кандидатов наук.

Даже будучи маститым профессором, Дмитрий Николаевич никогда не чурался живой экспериментальной работы, прекрасно владел техникой работы с радиоактивными веществами и стекловудным делом. Он сочетал мягкую интеллигентность с принципиальностью и требовательностью в научных вопросах, внимательно и уважительно относился к мнению коллег, включая начинающих, умел заинтересовать и увлечь молодых ученых, обладал обширной эрудицией. Именно таким Ученым с большой буквы Дмитрий Николаевич останется в памяти коллег. И лучшей данью его памяти будет поддержание заложенных им научных традиций, следование «суглобовскому» стилю в научной работе.

*Редколлегия журнала «Радиохимия», коллеги, друзья*