

СОДЕРЖАНИЕ

Том 62, номер 2, 2020

Взаимодействие гуминовых кислот с микроэлементами/радионуклидами в сорбционных системах <i>И. В. Волков, Е. В. Поляков</i>	93
Нитратные комплексы нептуния(V) с катионами щелочных металлов во внешней сфере <i>И. А. Чарушникова, М. С. Григорьев, А. М. Федосеев, А. А. Бессонов, К. А. Лысенко</i>	114
Восстановление Np(VI) гексаметилендиаминтетрауксусной кислотой в растворе HClO ₄ <i>В. П. Шилов, А. М. Федосеев</i>	123
Особенности пероксидного осаждения урана из кислых водно-спиртовых растворов <i>А. С. Корнилов, Е. В. Питеркина, К. О. Щербакова, А. О. Макаров, О. С. Дмитриева</i>	126
Каталитическое разложение N ₂ O в воздушном потоке систем газоочистки радиохимических производств <i>С. А. Кулюхин, И. А. Румер, М. П. Горбачева, А. А. Бессонов</i>	130
Селективная сорбция радия из растворов тория с трилоном Б неорганическими сорбентами <i>Н. Д. Бетенеков</i>	142
Сорбция радия из водопроводной воды неорганическими сорбентами <i>Н. Д. Бетенеков</i>	151
Извлечение органических соединений из водных растворов методом наночистки <i>В. О. Каптаков, В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, П. Г. Зеленин, Ю. О. Захарова, А. Ф. Селиверстов</i>	157
Синтез меченных тритием неприродных аналогов пуриновых и пиримидиновых нуклеозидов <i>Г. В. Сидоров, Н. Ф. Мясоедов</i>	161
Синтез меченной тритием дезоксирибозы и её производного <i>Г. В. Сидоров, Н. Ф. Мясоедов</i>	165
Влияние оксида графена и углеродных нанотрубок на реакцию атомов трития с даларгином <i>М. Г. Чернышева, В. А. Буняев, Г. А. Бадун</i>	169
Нанесение защитных покрытий как метод увеличения химической устойчивости отвержденных форм РАО <i>Ю. А. Похитонов</i>	175
Николай Дмитриевич Бетенеков (09.12.1943–18.02.2020)	180

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ/РАДИОНУКЛИДАМИ В СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

© 2020 г. И. В. Волков*, Е. В. Поляков**

*Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
e-mail: *ilyavolkov@ihim.uran.ru; **polyakov@ihim.uran.ru*

Получена 13.02.2019, после доработки 13.02.2019, принята к публикации 09.04.2019

Рассмотрено современное состояние исследований в области физикохимии комплексообразования гуминовых кислот с катионами, включая радионуклиды, в водных растворах. Проанализированы количественные данные, характеризующие устойчивость гуматных комплексов, теоретические подходы к их определению и проблемы описания реакционной способности гуматных комплексов с учётом объективной сложности химической природы гуминовых кислот как одного и основных классов природных гуминовых веществ.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, комплексообразование, сорбция, коллоиды, микроэлементы, радионуклиды

DOI: 10.31857/S003383112002001X

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты являются частью обширного класса природных гуминовых веществ (ГВ), представляя собой смесь комплексов органических соединений, возникшую в результате разложения остатков растений и животных (гумификации) [1, 2]. ГВ находятся в почве, донных отложениях, поверхностных водах повсеместно, а потому знание физико-химических закономерностей взаимодействия гуминовых веществ с радионуклидами, в водных растворах и донных отложениях, последствия такого взаимодействия в отношении межфазного распределения являются важным фактором создания сорбционных барьеров, проектирования зданий и сооружений для депонирования радиоактивных отходов, выработки стратегии и тактики дезактивации радиоактивно/химически загрязнённых территорий и промышленных площадок ядерно-топливного цикла. ГВ – это тёмно-окрашенные высокомолекулярные вещества, представляющие собой сложную смесь макромолекул переменного состава. Они участвуют в гетерогенных реакциях гидрофильными и гидрофобными группами, способными реагировать и с ионами металлов, и органическими молекулами. [1, 2].

Молекулярная масса ГВ распределена в диапазоне 1–1000 кДа [2]. В зависимости от отношения к кислотам различают следующие основные группы ГВ: гуминовые кислоты (ГК), растворимые в щелочных растворах и осаждающиеся в кислой среде; фульвокислоты, растворимые как в кислых, так и в щелочных растворах; гумины, нерастворимые во всём диапазоне pH. Предложенные к настоящему моменту варианты интерпретации состава гуминовых кислот, как составной части ГВ, имеют характер гипотетических блок-схем, так как инструментальными методами пока невозможно точно определить расположение атомов и атомных групп в неоднородной смеси природных ГВ [1–5]. В схеме рис. 1 структурной основой ГК является бензольный каркас и функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, карбонильные). Остаток сахарозы характеризует возможность наследования фрагментов исходного биологического материала, например, углеводов, при неполной гумификации. На схеме рис. 2 акцент делается на типы функциональных групп, нерегулярность строения и гетерогенность структурных элементов ГК [1]. Более сложные схемы учитывают гетерогенное включение неорганических ионов в ГК

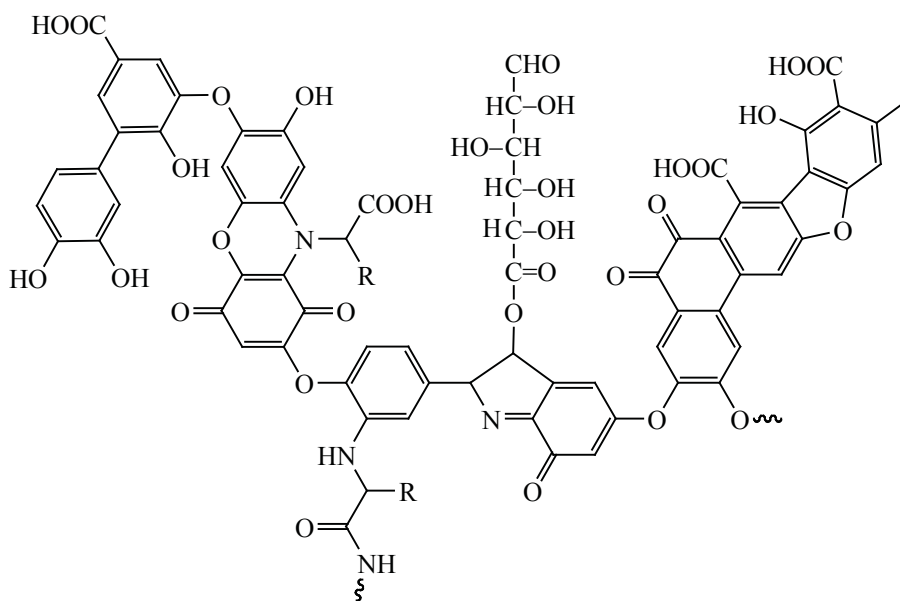


Рис. 1. Пример молекулярной структуры ГК по Стивенсону [5].

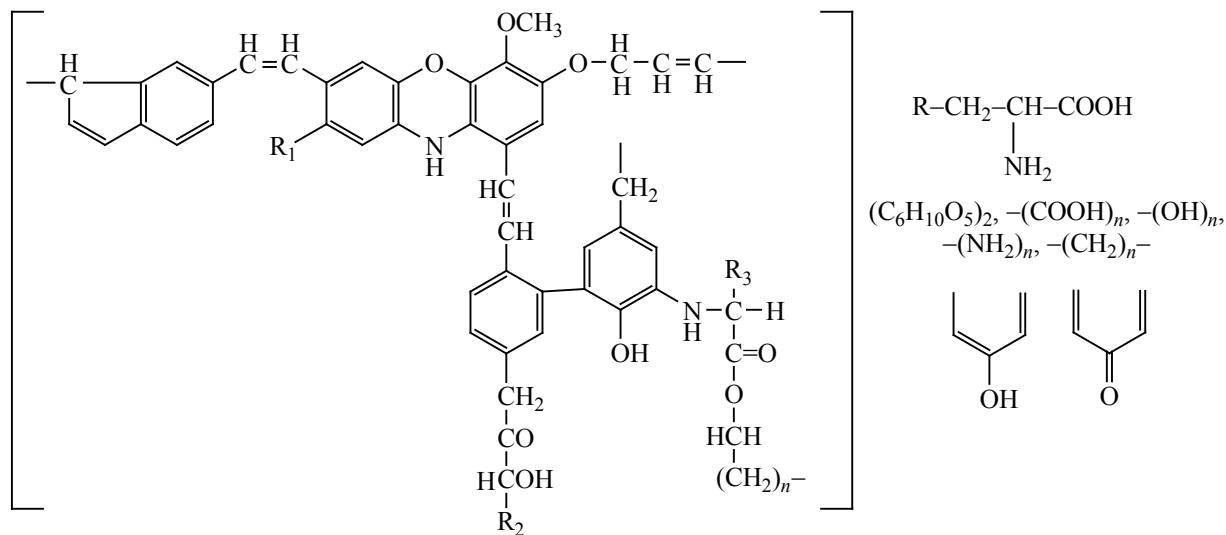


Рис. 2. Структурная ячейка ГК по Орлову [1]. В квадратных скобках – негидролизуемая часть («ядро»), справа – гидролизуемая часть («боковые цепи»).

(ионы металлов, оксид кремния, алюмосиликаты). Все схемы отражают полимерный и полифункциональный характер ГК, а сочетание полимерных блоков с сильной и слабой солиubilизацией, наличие необменных и обменных протонных групп различной кислотности делают ГК одним из регуляторов массопереноса ионов металлов в водных и почвенных экосистемах [3–6]. Главным здесь является связывание металлов в прочные гуматные комплексы, их сорбционная активность в во-

дных системах, взаимодействие с минеральными взвешьями, коллоидами, биотой, в частности пресноводным планктоном [7]. Последнее играет роль регулятора в снижении токсичности и радиотоксичности загрязнителей воды и почвы. Согласно *Science Direct*, начиная с 1990-х годов видна вторая «волна» роста числа публикаций по химии гуминовых кислот (рис. 3). Её появление вызвано накоплением данных по комплексообразованию ГК с микроэлементами/радионуклидами на новой ин-

струментальной базе физического и физико-химического материаловедения применительно к радиохимии, геохимии, радиоэкологии.

Участие гуминовых кислот в комплексообразовании в растворах. ГК составляют большую часть водорастворимых форм органического углерода, находящегося в природной среде в форме ГВ с типичной концентрацией органического углерода от 0.1 до 1000 мг/л [8]. Полифункциональность и структурное многообразие позволяет этим соединениям участвовать гомо- и гетерогенных ионных, молекулярных и редокс-реакциях. ГК образуют стехиометрические комплексные соединения с ионами тяжёлых металлов, аддукты с молекулами пестицидов. По этой причине они могут существенно изменять содержание тяжёлых металлов и радионуклидов в воде даже при малой концентрации [9], выполняя роль химического регулятора. Комплексообразующее взаимодействие ГК с оксидной матрицей столь интенсивно, что на порядок увеличивает растворимости компонентов минералов [10].

Молекулярно-массовое распределение, характер углеродного скелета, типы, позиции и относительное количество функциональных групп определяются происхождением и возрастом ГК, отличая ГК друг от друга [9, 11]. ГК способны образовывать ионно-молекулярные растворы, а также истинные и адсорбционные коллоиды [12] за счёт сорбции их ионно-молекулярных комплексов поверхностью коллоидных частиц (гидроксидов, карбонатов, простых и сложных силикатов) [13]. Таким образом, взаимодействие радионуклидов с ГК [14–17] вовлекает последние в круговорот органического углерода [18, 19].

Химическая и радиотоксичность ионов металлов по отношению к растениям и животным зависит от концентрации свободного аква-иона, которая в водных системах контролируется неорганическими и органическими лигандами, важнейшими из которых являются ГК и фульвокислоты. Присутствие в природных водах одновременно большого числа ионов металлов порождает конкурентные реакции при формировании их равновесного/стационарного состояния. В [20] рассмотрена конкуренция микроэлементов и ионов Ca^{2+} при комплексообразовании микроэлементов $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ с молекулами ГК. Как микроэлементы,

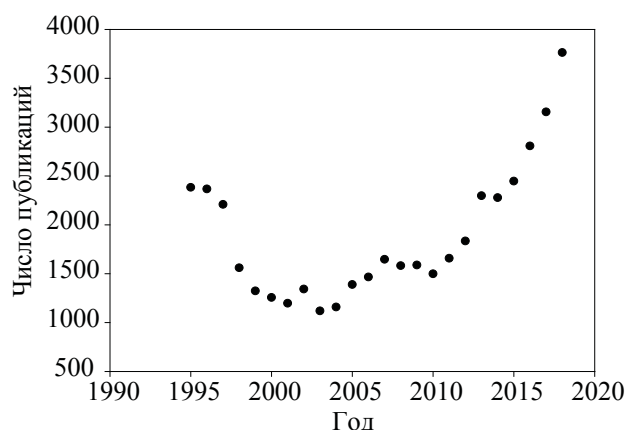


Рис. 3. Динамика публикаций по теме «humic acid complexation» с 1995 по 2018 год по данным Science Direct.

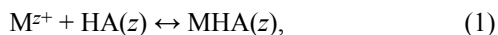
ты, так и Ca^{2+} несущественно влияли на комплексообразование $\text{Cd}(\text{II})$. Не наблюдалось влияния $\text{Cu}(\text{II})$ на комплексообразование $\text{Pb}(\text{II})$, а присутствие $\text{Cd}(\text{II})$ слегка повышало связывание $\text{Pb}(\text{II})$ с ГК. Добавление $\text{Pb}(\text{II})$ ухудшило комплексообразование $\text{Cu}(\text{II})$, а действие ионов $\text{Cd}(\text{II})$ было противоположным. Присутствие кальция подавляло комплексообразование всех трёх металлов. Ионы металлов не всегда конкурируют за одни и те же сорбционные центры ГК: поскольку концентрация $\text{Ca}(\text{II})$ в экспериментах на два порядка превышала концентрацию металлов-конкурентов, он мог вытеснять эти ионы из их сорбционных позиций за счёт электростатического кислотно-основного взаимодействия, но этого не наблюдалось [20].

В [21] конкурентное комплексообразование ионов $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Ca}(\text{II})$ и $\text{Al}(\text{III})$ с ГК проанализировано в рамках модели поверхностного комплексообразования. Авторы учитывали присутствие двух видов протонных центров ГК – карбоксильных и фенольных групп. Для определения констант протонирования обоих видов и их концентраций использовали потенциометрическое титрование. Отмечена сильная конкуренция $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Ca}(\text{II})$ в реакциях с ГК и $\text{Al}(\text{III})$ оказывал влияние на их комплексообразование вследствие его гидролиза и осаждения при $\text{pH} \sim 5$. Константы поверхностного комплексообразования, определённые для одноэлементной системы показали отличие от данных для смеси трёх ионов металлов. Высокие концентрации $\text{Ca}(\text{II})$ в загрязнённых подземных водах могут подавлять комплексообразование ионов $\text{Ni}(\text{II})$, а увеличение pH и концентрации ГК спо-

собно ослабить такие конкурентные взаимодействия. Эти данные предполагается использовать для разработки восстановительных мероприятий по отношению к загрязнённым металлами почвам и грунтовым водам.

Сочетание высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой является чувствительным и быстрым методом исследования гуматных комплексов тяжёлых металлов в водных системах. Например, метод масс-спектрометрии с изотопным разбавлением использовали для одновременного определения комплексов ионов тяжёлых металлов (Ag, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Tl, U, W, Zn и Zr) с ГК [22]. Разделение методом ВЭЖХ выполняли совместно с эксклюзионной хроматографией. Этот метод был применён к образцам коричневых гуматных грунтовых, а также сточных и фильтрационных вод. Общее содержание тяжёлых металлов и их комплексов были проанализированы в этих образцах с пределами обнаружения 5–110 нг/л. Установлено, что общая концентрация ионов тяжёлых металлов и концентрация их гуматных комплексов зависят от аналитической концентрации конкретного элемента.

Комплексообразование Am(III), Y(III) и Pb(II) тремя типами ГК различного происхождения при pH 4–5 и ионной силе $I = 0.1$ моль/л NaClO₄ исследовано в работе [23] методом ультрафильтрации. Авторы выбрали модель, основанную на нейтрализации заряда (МНЗ) иона металла функциональными группами ГК [15]. Основное уравнение комплексообразования иона металла M^{z+} , взаимодействующего с одной связывающей единицей ГК (набором функциональных групп ГК), имеющей эквивалентное количество протонообменных центров (z) согласно [23] имеет вид:



а константа комплексообразования (β):

$$\beta = \frac{[MHA(z)]}{[M^{z+}]_f [HA(z)]_f} = \frac{[MHA(z)]}{[M^{z+}]_f [HA(z)]_{tot} LC - [MHA(z)]}, \quad (2)$$

где $[MHA(z)]$ – концентрация гуматного комплекса (моль/л) и $[M^{z+}]_f$ – концентрация свободных ионов металла (моль/л). Концентрация свободных (незакомплексованных) молекул ГК $[HA(z)]_f$ рассчиты-

ваются из полной ёмкости, LC, определённой при данных экспериментальных условиях. Количество доступных для комплексообразования центров ГК – параметр LC, сравнимый со степенью диссоциации кислоты:

$$LC = \frac{[MHA(z)]_{max}}{[HA(z)]_{tot}},$$

$$LC = \frac{z[M^{z+}]^*}{C_{HA} G}, \quad (3)$$

где $[MHA(z)]_{max} = [M^{z+}]^*$ представляет собой максимальную концентрацию связанного катиона $[M^{z+}]$, способную образовать комплекс с функциональными группами ГК и может изменяться в зависимости от pH, ионной силы и происхождения ГК. G – протонообменная ёмкость ГК (моль/г), определяемая ацидометрическим титрованием. $[HA(z)]_{tot}$ – общая концентрация отрицательно заряженных комплексообразующих единиц (анионов) ГК, способных нейтрализовать положительно заряженный ион металла, определяется (в моль/л) как

$$[HA(z)]_{tot} = \frac{C_{HA} G}{z}, \quad (4)$$

где C_{HA} – концентрация ГК в г/л, z – заряд иона металла. Действующая концентрация ГК при комплексообразовании с катионом металла равна произведению LC и $[HA(z)]_{tot}$. Произведение двух множителей $(1 - LC)$ и $[HA(z)]_{tot}$ определяет ту концентрацию ГК, которая не принимает участия в комплексообразовании. Параметр LC увеличивается с повышением pH и должен быть равен 1 когда ГК полностью диссоциирует по всем протонообменным центрам. LC всегда меньше чем степень диссоциации ГК (α) при равных экспериментальных условиях, потому что пространственные эффекты в шитой структуре ГК и электростатическое отталкивание ограничивают доступность всех протонообменных центров для данного иона металла [23].

Вычисление константы комплексообразования по (2.2) в модели МНЗ даётся уравнением:

$$\lg \frac{[MHA(z)]}{[M^{z+}]_f} = \lg [HA(z)]_f + \lg \beta, \quad (5)$$

Правую часть уравнения (2) можно также переписать в виде

$$\lg [M^{z+}] = \lg \frac{X}{1-X} - \lg \beta, X = \frac{[MHA(z)]}{[HA(z)]_{tot} LC}. \quad (6)$$

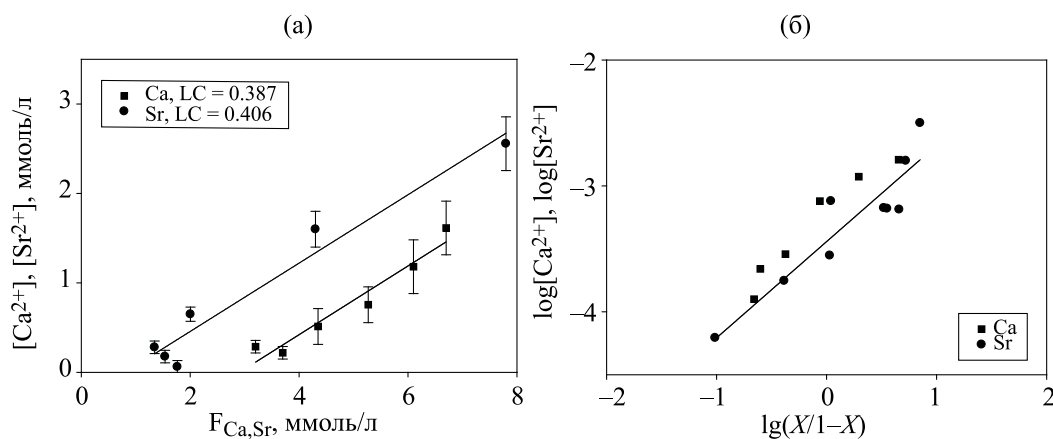


Рис. 4. Линейные зависимости $[M^{2+}]_f - F$ и $lg[M^{2+}] - lg(X/1-X)$ для комплексообразования Sr(II) и Ca(II) с ГК (Aldrich), полученные в [24].

Полученные в [23] величины $lg\beta$ составили (5.39 ± 0.16) для иттрия, (6.15 ± 0.16) для америция и (5.20 ± 0.08) для свинца. Их величины указывают на возможность подавления гидролиза этих катионов в присутствии ГК.

Связывание Sr(II) гуминовыми кислотами изучали в системах, предназначенных для моделирования условий выщелачивания этих катионов из почвы [24]. Эксперименты по ультрафильтрации проводили в широком диапазоне концентраций NaCl и CaCl₂ и при pH от 4 до 7. Обнаружено, что в нейтральных и слабокислых растворах увеличение степени ионизации карбоксильных групп ГК увеличивает связывание ими стронция (~60% при pH 7). Комплексообразование стронция в присутствии кальция изучали в условиях изменения концентраций металлов при pH 5 и ионной силе 0.1 M NaCl с помощью модели МНЗ. Определены ёмкость (около 40%) и константы $lg\beta$ для ионов Sr (3.51 ± 0.27) и Ca (3.10 ± 0.29) . Линейный характер зависимости концентрации свободного металла от мольной доли функциональных групп подтверждает обоснованность модели МНЗ (рис. 4).

Метод ионного обмена с применением Na-формы смолы Dowex AG 50W-X8 был использован для определения констант устойчивости комплексов, образованных ГК (примерно 3×10^{-5} – 15×10^{-5} моль/л ГК) и раствором солей различных металлов при pH 3.5 и показал следующий ряд устойчивости гуматов: Cu > Fe > Pb > Ni > Co > Ca > Cd > Zn > Mn > Mg [25].

Целью исследования [26] являлось описание свойств природных гуминовых веществ в зависи-

мости от их происхождения, а также последствий их переноса в зону ненасыщенных водой почв. Содержанием металлов определяли гамма-активационным анализом, после чего активированную почву использовали в качестве индикатора в статических экспериментах с ГК. После сорбции ионообменной смолой XAD-8, определяли часть металлов, связанных ГК. Подтверждена взаимосвязь между образованием гуматных комплексов и происхождением почв, кислотностью, концентрацией ГК.

В [27] исследовано комплексообразование Eu(III) с ГК ионообменным методом с использованием смолы Амберлит IR-120 в широком интервале соотношений Eu(III)/ГК при pH 4 и 7. Эксперименты проводили для проверки предложенной авторами модели «средней молекулярной массы», описывающей комплексообразование катионов металлов (M^{z+}) с макромолекулярными полианионами ГК (HA^{p-}). Модель учитывает макромолекулярный характер ГК и основана на данных по электрофоретической подвижности гуматных комплексов и предполагает, что комплексообразование протекает путём последовательной нейтрализации катионами M^{z+} диссоциированных карбоксильных групп полианиона HA^{p-} .

Методом Шуберта определяли устойчивость комплексов U(VI) с ГК при pH от 4.0 до 5.0 в 0.10 M NaClO₄, в сравнении с лимонной кислотой в тех же условиях с целью согласования, «калибровки» экспериментального и модельного подходов [28, 29]. Авторы используют модель комплексообразования лиганда L (функциональные группы ГК), и металла по реакциям



с константой устойчивости комплекса $\beta_{m,i}$

$$\beta = \frac{[M_mL_i]}{[L]^i[M]^m} \quad (8)$$

Для учёта всех растворимых форм металла (за исключением комплексов с указанным лигандом) вводится параметр

$$C = 1 + \beta_{\text{MOH}}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{MHCO}_3}[\text{HCO}_3^-] \quad (9)$$

Данные ионообменных экспериментов [28, 29] необходимы, чтобы определить K_{d1} – коэффициент распределения металла между сорбентом (resin) и раствором (sol) в отсутствие органического комплексообразователя L

$$K_{d1} = \frac{[M]_{\text{resin}}}{[M]_{\text{sol}}} = \frac{[M]_{\text{resin}}}{[M](1 + \beta_{\text{MOH}}[\text{OH}^-] + \dots)} = \frac{[M]_{\text{resin}}}{[M]C} \quad (10)$$

$[M]_{\text{resin}}$ имеет размерность моль/г, а концентрация металла в растворе ($[M]C$) – моль/л, K_{d1} – л/г. Экспериментально определяли K_{d2} – коэффициент распределения моноядерных комплексов уранил-иона между сорбентом и раствором в присутствии лиганда L ($m = 1$)

$$K_{d2} = \frac{[M]_{\text{resin}}}{[M]_{\text{sol}}} = \frac{[M]_{\text{resin}}}{[M](C + \beta_{1,1}[L] + \beta_{1,2}[L]^2 + \dots + \beta_{1,n}[L]^n)} \quad (11)$$

где $[M]_{\text{sol}}$ – суммарная концентрация растворенных форм металла, включая комплексы с данным лигандом. Объединение последних двух уравнений даёт

$$\frac{K_{d1}}{K_{d2}} - 1 = \frac{\beta_{1,1}[L] + \beta_{1,2}[L]^2 + \beta_{1,3}[L]^3 + \dots + \beta_{1,n}[L]^n}{C} \quad (12)$$

В случае образования только одного комплекса со стехиометрией 1:n это уравнение упрощается:

$$\frac{K_{d1}}{K_{d2}} - 1 = \frac{\beta_{1,n}[L]^n}{C} \quad (13)$$

$\beta_{1,n}$ можно определить из графика в координатах $[\lg(K_{d1}/K_{d2} - 1)] - \lg[L]$. Хорошее согласие с экспериментом [28] получено для цитратного комплекса 1:1, $\lg\beta_{1,1} = 6.69 \pm 0.03$ при $I = 0.10$ моль/л при pH 4.0 и 5.0. Применение для комплексов с ГК модели Шуберта даёт дробное число лигандов, связывающих ион уранила, что указывает на более сложную стехиометрию комплексообразования, например участие в сорбции смеси комплексов уранил–лиганд 1:1 и 1:2, или на необходимость учёта ограниченного числа сорбционных центров

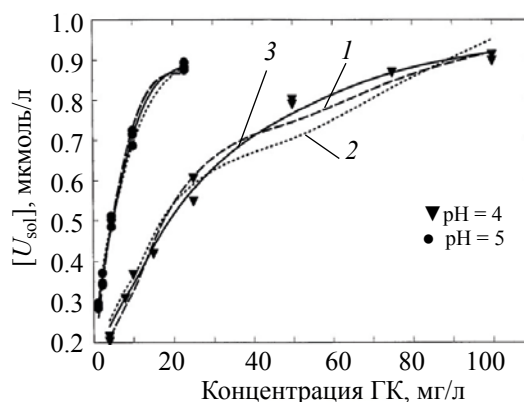


Рис. 5. Измеренная в работе [28] концентрация урана в растворе в зависимости от концентрации ГК. Начальная концентрация урана 1,0 мкмоль/л, $I = 0.10$ М. Линиями показаны модели 1:n, 1:1/1:2 и модель с высоким сродством, где $\beta_{1,1}^*$ – условная константа устойчивости уранил-гуматного комплекса состава 1:1, α – отношение количества сорбционных центров с высоким сродством к их общему количеству.

$$\frac{K_d[U]_{\text{sol}}}{[U]_{\text{resin}}} - 1 = \frac{\beta_{1,n}[L]^n}{C} \quad (1)$$

$$\frac{K_{d1}[U]_{\text{sol}}}{[U]_{\text{resin}}} - 1 = \frac{\beta_{1,1}[L]}{C} + \frac{\beta_{1,2}[L]^2}{C} \quad (2)$$

$$[U]_{\text{sol}} = \frac{[U]_{\text{resin}}}{K_{d1}} + \frac{\alpha[L][\text{UO}_2^{2+}]\beta_{1,1}^*}{1 + [\text{UO}_2^{2+}]\beta_{1,1}^*} \quad (3)$$

с высоким сродством, образующие комплекс 1:1 (рис. 5) [28].

Авторы работ [30, 31] исследовали комплексообразование Am(III) при различных pH в 0.1 М растворе NaClO_4 . Константы устойчивости Am(III)-гуматных комплексов определяли методом Шуберта. Величины $\lg\beta_{1,1}$ и $\lg\beta_{1,2}$ незначительно повышались с увеличением pH с 4 до 6 и составили соответственно 6.9 и 11.6 при pH 5. Заметно большие величины $\lg\beta_{1,1}$ и $\lg\beta_{1,2}$ были найдены методом жидкостной экстракции. Возможно, это вызвано взаимной растворимостью фаз и взаимодействиями на границе раздела.

Эти результаты не противоречат данным работы [32], где исследовано связывание Am(III) гуминовыми кислотами в речной воде на основе анализа молекулярно-массового распределения молекул ГК по размеру. ГК выделяли из речных вод различного качества (pH 3.9–8.0, концентрация растворенного органического углерода 2–40 мг/л) и использовали для сравнения их влияния

на связывание Am(III). В присутствии ГК количество растворенного Am(III) увеличивается за счёт образования комплексов. Преобладающими среди гуматных комплексов Am(III) были молекулярные фракции размером 450 нм–100 кДа и 10–100 кДа. Авторы делают вывод, что свойства гуматных комплексов Am(III) в водах зависят от содержания в растворе ГК и углеводов, протонообменной ёмкости ГК.

Гуминовые вещества влияют на редокс-поведение металлов и радионуклидов [13, 33]. ГК являются не только эффективными восстановителями для шестивалентного Np(VI), Pu(VI), но также образуют устойчивые комплексы этих элементов с степенями окисления IV и V, что препятствует образованию ими карбонатных комплексов. Комплексы NpO_2^+ с ГК существуют в нейтральной и щелочной области pH, где подвижность гуматных комплексов актиноидов со степенями окисления IV, V и VI определяется подвижностью самих ГК [34]. Исследование формы состояния нептуния в различных степенях окисления Np(IV, V, VI) и их миграционного поведения [35] показало, что поглощение радионуклида почвой сильно зависит от pH, а коэффициент распределения уменьшается в присутствии органических лигандов. Формы Np(V) являются наиболее подвижными, и их перенос возрастает в присутствии ГК.

Ионы As(III) и As(V) образуют гуматные комплексы в водных растворах [36]. Экспериментальные данные по комплексообразованию показывают наличие двух основных типов активных центров ГК, участвующих в комплексообразовании с As(III, V). Для сильных центров величины $\lg\beta$ составляет 2.5 для As(III) и 3.8 для As(V), для центров слабого комплексообразования значения констант 0.02 и 0.03 соответственно.

Методами эксклюзионной хроматографии в сочетании с УФ спектроскопией, атомно-абсорбционной спектроскопией с атомизацией в графитовой печи оценены условия комплексообразования ионов Fe(III) с ГК в водной среде [37]. Сильное влияние pH на комплексообразование вызвано депротонированием ГК и гидролизом Fe(III). Комплексообразование Fe(II) с ГК при 25°C и pH 6 достигает максимума. Сделано предположение, что гуматные комплексы железа в природе образуются в основном в пресноводных водоёмах, их

максимальные концентрации достигаются в летнее время года при умеренной солнечной радиации.

Присутствие ГК влияет на формы состояния микроколичеств Th(IV) в природных водах [33, 38]. Определение констант комплексообразования для гуматных комплексов Th(IV) представляет сложную экспериментальную задачу в связи с низкой растворимостью оксида тория и сорбцией ионов Th(IV) стенками сосудов [39]. В работе [40] описан экспериментальный метод определения форм состояния Th, Hf, и Zr в водных растворах, основанный на совместном действии двух конкурирующих лигандов – ГК и ЭДТА. Для определения содержания комплексов металл–ГК (МНА) и металл–ЭДТА (МЕДТА) использовали метод капиллярного электрофореза в сочетании с ICP-MS (CE-ICP-MS). Проверку результатов CE-ICP-MS выполняли методом равновесного диализа (EDLE [17]) с использованием эксклюзионной мембраны 1 кДа. Опыты выполнены при pH 3.5–7.0 с растворами, содержащими один катион металла (Th, Hf или Zr), ГК и ЭДТА. CE-ICP-MS и EDLE дали почти идентичные константы для гуматных комплексов металлов при pH < 7. Установлено, что Th, Hf или Zr образуют гуматные комплексы с константами комплексообразования на несколько порядков выше комплексов с редкоземельными элементами (РЗЭ) [40].

В исследованиях последних лет большое внимание уделено взаимодействию ГК с РЗЭ [41–45]. Выветривание из минералов и перенос РЗЭ неизбежно приводит к их разделению на фракции в природных водах. Ионы РЗЭ в природных водах распределены между растворенным и коллоидным органическим веществом, гидроксидами, глинистыми минералами и неорганическими лигандами [41]. Коллоидная фракция (от 1 нм до 0.45 мкм) воды рек и ручьёв преобладает среди форм состояния РЗЭ [46]. РЗЭ представляют собой аналоги трёхвалентных актиноидов, Am(III) и Cm(III), и это позволяет по поведению ионов РЗЭ судить о возможной миграции в ней некоторых актиноидов [47].

Взаимодействие лантанидов (Ln) с ГК (НА) изучали методом CE-ICP-MS [42], используя конкурентное комплексообразование ЭДТА–ГК с разделением комплексов капиллярным электрофорезом.

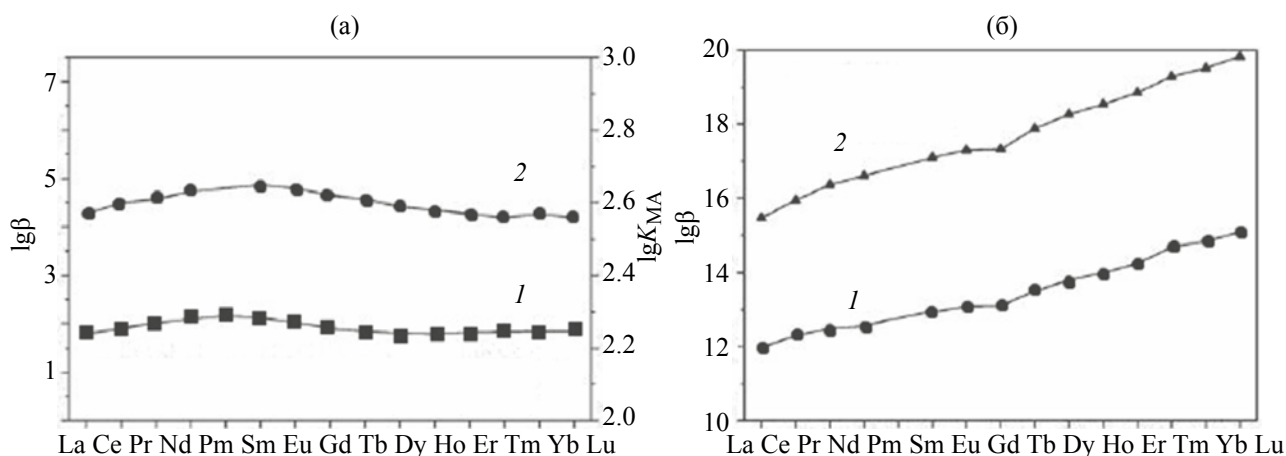


Рис. 6. Диаграммы устойчивости комплексов РЗЭ(III): (а) (1) РЗЭ–уксусная кислота, (2) РЗЭ–ГК [50]; (б) (1) РЗЭ–ЭДТА, (2) РЗЭ–ГК [45].

Найдены константы образования комплексов (K_c) всех РЗЭ, Sc, Y, La с речными и почвенными ГК в природных условиях (рН 6–9, $I = 0.001–0.1$ моль/л NaNO_3 , 1–1000 нмоль Лп/л, 10–20 мг/л ГК). K_c изменяются в пределах $8.9 < \lg K_c < 16.5$ в зависимости от типа ГК. Изменение констант в ряду катионов обнаруживает эффект лантанидного сжатия $\Delta_L K_c$: K_c увеличивается от La к Lu с уменьшением ионного радиуса катиона. На основе корреляции между значениями параметром $\Delta_L K_c$ и дентатностью органических кислот авторы работы [42] предположили, что ГК образуют ряды три- и тетрадентатных комплексов в природных условиях. Сильное координационное взаимодействие РЗЭ с ГК показывает, что гуминовые кислоты наряду с такими неорганическими лигандами, как гидроксильные и карбонат-ионы, являются основными комплексообразователями РЗЭ в природной воде [43].

Представления о процессах комплексообразования металлов с ГВ обобщены в работе [44], где рассмотрен ряд моделей, учитывающих вклад катионов в энергию связи в комплексах. Предполагается существование у ГК дискретных центров связывания протонов, обеспечивающих возникновение бидентатных и тридентатных центров связывания ионов, т.е. энергетической неоднородности сорбционных центров в ГК. Экспериментальным подтверждением этого эффекта в реакциях сорбции–соосаждения являются данные для $^{90}\text{Sr}(\text{II})$, проанализированные авторами с позиций теории Лэнгмюра [48, 49]. Согласно [44], гуматные ком-

плексы являются основной формой состояния ионов РЗЭ в «среднемировой речной воде» (5 мг/л растворенного органического углерода, из которого 80% – это фульвокислоты и 20% – ГК) при рН от 5 до 8 [41], что находит экспериментальное подтверждение [45].

Константы комплексообразования (K_{MHA}) для ГК обнаруживают логарифмически линейную корреляцию с константами для молочной кислоты (LA) [44]:

$$\lg K_{\text{MHA}} = 0.66 \lg K_{\text{MLA}} + 0.36, R^2 = 0.81. \quad (14)$$

Подобные корреляции (линейные соотношения свободной энергии) полезны для оценки K_{MHA} при отсутствии достаточного количества экспериментальных данных. Применение этого подхода для оценки параметров взаимодействия ионов $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$ и $\text{Dy}(\text{III})$ с ГК [41] позволило установить, что гуматные комплексы преобладают среди форм состояния РЗЭ в речных водах с нейтральным рН, в то время как неорганические формы ионов преобладают в грунтовых водах. Отмечают [41], что условия взаимодействия коллоидных фаз ГВ, ответственных за образование комплексов с РЗЭ, ещё предстоит определить экспериментально. В развитие представлений [42] выполнены эксперименты по комплексообразованию ГК с 14 РЗЭ одновременно [50]. Использованы методы ультрафильтрации и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, моделирование [44]. Эксперименты по комплексообразованию выполнены при рН от 2 до 10.5 методом ограниченного объёма. Они показали, что количество РЗЭ, связанных с ГК, сильно

возрастает с увеличением pH. Экспериментальные значения констант комплексообразования РЗЭ(III)–ГК, $\lg K_{\text{MHA}}$ [44], находятся в пределах от 2.40 до 2.80 и значительно отличаются от опубликованных в работе [42]. Особенность изменения констант устойчивости в окрестности Eu(III) (рис. 6) подобна изменению констант устойчивости РЗЭ с уксусной кислотой, подтверждая, что карбоксильные группы являются основными центрами связывания ионов РЗЭ(III) в ГК [44]. Эти значения констант комплексообразования не проявляют никаких признаков лантаноидного сжатия. Значения $\lg K_{\text{MHA}}$ для «среднемировой» речной воды согласуются с данными работы [42] в том, что РЗЭ(III) в речной воде находятся преимущественно в виде органических комплексов ($\geq 60\%$) при pH между 5.0–5.5 и 7.0–8.5.

В работе [51] сравнивают экспериментально найденные [50, 52] условные константы комплексообразования ионов РЗЭ с ГК ($K_{\text{c,LnHA}}$) и рассчитанные по «однолигандной» модели значения тех же констант [42]. Для измерений распределения ионов РЗЭ между ГК и конкурирующим лигандом (ЭДТА) в условиях, приближенных к природным (pH 6–10, $I = 0.1$ моль/л NaNO_3 , 100 нмоль/л РЗЭ, 10 мг/л ГК) использовали метод CE-ICP-MS. Результаты подтверждают эффект лантанидного сжатия для гуматных комплексов РЗЭ. В целом величины $\lg K_{\text{c,LnHA}}$ принимают значения от 9 до 16, демонстрируя сильное связывание РЗЭ вне зависимости от происхождения ГК. Кривая фракционирования РЗЭ показывает, что при pH 6–10 и соотношении $\text{ГК/Ln} = 500\text{--}600$ в комплексообразовании преобладают сильно связывающие центры, такие как фенольные, аминокарбоксильные, полидентатные и карбоксилатные. Причины расхождения данных по константам устойчивости ГК-комплексов РЗЭ(III) у различных авторов до сих пор неясны.

Качественные и количественные данные по устойчивости ГК комплексов микроэлементов/радионуклидов приведены в табл. 1.

Сорбция ионов микроэлементов гуминовыми кислотами. Технологии возобновления питьевых ресурсов вынуждены учитывать рост загрязнённости тяжёлыми металлами природной воды, сточных вод [53–55]. Сорбционные методы для этих целей являются наиболее популярными [56–

59]. ГК имеют высокую способность к комплексообразованию с ионами всех элементов. Тем не менее, их трудно использовать в качестве сорбента из-за их высокой растворимости в воде при pH выше 3–4 [60–63]. Роль ГК в химии почв многообразна. Их комплексообразующая способность не только влияет на фиксацию некоторых элементов почвой [64], но и способствует вымыванию из почв элементов [65, 66]. Для учёта этих особенностей необходимы знания механизмов взаимодействия ГК с компонентами почв. Так, известно, что количество сорбированных ГК катионов повышается с увеличением pH [31, 67, 68] и зависит от ионной силы раствора [24]. ГК действуют в качестве стабилизатора грунта, источника питательных веществ для растений. Они выполняют роль лиганда и/или сорбента для ионов токсичных металлов, радионуклидов и молекул органических загрязнителей. Согласно представлениям о полимерной структуре ГК, гуминовые вещества состоят из случайным образом скрученных макромолекул, которые имеют удлинённую форму в щелочных растворах или растворах с низкой ионной силой, но сворачиваются в клубок в кислой среде или в растворе с высокой ионной силой. Представления о супрамолекулярной структуре ГК описывают их как кластеры из небольших и химически разнообразных органических молекул, связанных водородными и ковалентными связями. ГК в растворах электролитов формируют мицеллы, наружные оболочки которых состоят из гидрофильных фрагментов, а внутренние – из гидрофобных [69].

Растворимость ГК зависит от количества присутствующих в гидрофильной оболочке COOH- и OH- групп, что позволяет ГК взаимодействовать с ионами металлов путём физической адсорбции, ионного обмена и комплексообразования. Высокая ионная и коллоидная растворимость ГК в щелочных, нейтральных растворах препятствует их использованию в качестве дисперсных сорбентов. Для перевода в порошкообразное состояние требуется их соответствующая обработка [57, 70], после которой ГК приобретают качества нерастворимых ионообменных полимеров. Твёрдые ГК эффективно удаляют ионы Ni(II) в колоночной системе. Показана возможность удаления ионов Pb(II) [71], Cu(II) и Ni(II) [57, 62, 70, 72] из водных растворов путём сорбции нерастворимой формой ГК при варьировании pH и температуры.

Таблица 1. Литературные данные о комплексообразовании катионов с ГК в водных средах. Приведены примеры констант устойчивости гуматных комплексов ($\lg\beta_{1,1}$), полученных в указанных источниках при 23–25°C, pH 6–9 и $I = 0.1$ М

Происхождение ГК	Элементы	$\lg\beta$, источник	
Пресная вода	Pu(V)	[13]; [14]	
	Th(IV)	[14]	
	U(VI)	6.5–7.4 [14]; 6.2–11.5[17]; [22]; 6.7–7.6 [28]	
	Am	6–8.5 [14]; 6.2 ^a [15]; [32]; [47]	
	Cm	6.2 ^a [15]	
	Eu	[41]; [47]	
	Cd, Cu	4.6–5.4 ^b [20]; [22]	
	Pb	4.9–5.2 ^b [20]; [22]	
	Ag, Mo, Ni, Tl, W, Zn, Zr Sr, Ba, Ga, Y, Cr, Mn, Mg	[22]	
	Ln(III) ^b	[41]	
	Почва/торф	Co	[25], [52]
		U(VI)	6.2–11.5 [17]; [26]
		Eu	10.7–14.3 [42]; [47], [51], [52]
		Ni	[21]; [25]; [26]
Ca		[21]; [25]; [52]	
Al		[21]	
Am		6.1 [23]; [47]	
Y		5.4 [23]; 10.9–14.9 [42]; [52]	
Pb		5.2 [23]; [25], [26]	
Fe(III)		[25]; [52]	
Zn, Mn		[25]; [26]; [52]	
Cd, Mg, Cu		[25]	
As(III, V)		[26]	
Sc		17.5–20.4 [42]; [52]	
Be, V(V), Cr(III), Ga, Sr, Ba		[52]	
Th(IV)		18.4–19.8 [40]; [52]	
Zr, Hf		22.7–25.9 [40]	
Ln(III)	13.3–16.2 [42]; [51]; [52]		
Ископаемый уголь Aldrich Chemical Co. (США)	Ln(III), Sc, Y	10.3–16.5 [42]	
	Ca	1.5 [17]; 3.1 [24]	
	Np(IV, V, VI)	1–1.4 [17]; [34]; [35]	
	Co, Ni	3.3–7.2 [17]	
	U(VI)	6.2–11.5 [17]; [34]	
	Eu	6.2–12.3 [17], [27], [50]	
	Am	6.1 [23]; 6.9 [30]; [31]	
	Sr	3.5 [24]	
	Pu(VI)	[34]	
	Th(IV)	16.2–21.3 [38]	
	Ln(III)	[50]	
	As(III, V)	2.5–3.9 [36]	
	Fe(III)	[37]	

^a Среднее значение из величин, полученных при разных значениях ионной силы, I .

^b $I = 0.05$ М.

^c Ln(III) = La...Lu.

Изотерма адсорбции Ленгмюра [73] энергетически однородным сорбентом [74] является наиболее известной среди уравнений, описывающих сорбционное равновесие:

$$a_{\text{eq}} = a_{\text{max}} \frac{bc}{1+bc}, \quad (15)$$

a_{eq} – величина адсорбции, т.е. количество адсорбата в единице массы адсорбента (мг/г) в состоянии равновесия, c – равновесная концентрация ионов в растворе (мг/л), a_{max} – емкость моно слоя (предельное количество сорбированного вещества, мг/г) и b – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса (зависит от энергии адсорбции). В области малых концентраций уравнение (15) переходит в уравнение Генри:

$$a_{\text{eq}} = a_{\text{max}} bc_{\text{eq}}$$

Уравнение Редлиха–Петерсона отличается от уравнения Ленгмюра своим эмпирическим содержанием и формой за счёт введения дополнительного, подгоночного параметра:

$$a_{\text{eq}} = a_{\text{max}} \frac{b_R c}{1+b_R c^p}, \quad (16)$$

где b_R и p – константы [75]. В работе [76] описано удаление ионов Cu, Pb, Zn и Cd из водного раствора суспензией на основе ГК производства Fluka и Aldrich. ГК, полученные из илистых суглинков, использовали для сорбции ионов тяжёлых металлов в работе [67]. Авторы работы [77] использовали метод непрерывного потока в кювете с перемешиванием в исследовании сорбции Zn(II), Cd(II) и Hg(II) гуминовыми кислотами, приготовленными из почв.

В экспериментах по статике сорбции катионов металлов (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) осадками ГК величина сорбции понижалась с уменьшением pH. [78]. Сорбционная ёмкость варьировались от 0.4 (Fe, Ni, Zn) до 1.7 ммоль/г (Pb). Из всех рассмотренных катионов Pb^{2+} сорбировался наиболее сильно. Теми же авторами проведён ряд колоночных экспериментов [79], которые подтвердили возможность применения ГК для выделения тяжёлых металлов из сточных вод. Эффективность сорбции зависела от состава раствора и pH. Сорбированные ионы могут быть вытеснены другим катионами в растворе, которые сорбируются более прочно, либо протонами. Результаты экспериментов подтвердили реальную возможность практического применения

ГК для удаления ионов металлов из сточных вод. Селективность сорбции свинца ГК подтверждается также в работе [80]. Наибольшее сродство к активным центрам ГК наблюдалось у Pb(II), Ag(I), Hg(I, II), Cu(II), Ba(II) и Cd(II). Согласно данным ИК спектроскопии гуминовых кислот после сорбции, чем выше pH раствора, тем большая часть COOH-групп ГК участвует в связывании ионов металлов. Исключение – Pb(II), Ag(I), Hg(II) и Cu(II), так как даже при pH <5 эти ионы могли образовывать комплексные соединения как с карбоксильными, так и с фенольными группами ГК.

ГК, выделенные из морских отложений, признаны эффективными в поглощении различных ионов металлов посредством комплексообразования, катионообменной и поверхностной адсорбции [81]. Ёмкость варьировалась от 40 до 205 мг/г ГК. В присутствии равной концентрации Co, Cu, Mn, Ni и Zn в реакционной среде ГК преимущественно поглощали ионы меди. Медь составила более 50% ионов металлов, связанных органическими веществами. По сравнению с другими ионами степень её связывания была столь высокой, что она не вытеснялась ионами Fe(III). Образцы торфа – природного аналога твёрдых ГК – в лабораторных условиях показывали ёмкость 1.5 мг/г различных элементов из растворов, содержащих равные концентрации Co, Cu, Mn, Ni и Zn. При сорбции из морской воды поглощение металлов торфом было ниже: Zn (28.7 мкг/г), Cu (3.66 мкг/г) и Fe (2.0 мкг/г).

Сорбционная ёмкость ГК по отношению к ионам UO_2^{2+} зависит от кислотности среды и снижается с уменьшением pH [82]. Сорбция урана гуминовыми кислотами происходит в основном благодаря обмену ионов водорода на катионы уранила и в пределах концентраций UO_2^{2+} от 10^{-5} до 2×10^{-3} моль/л подчиняется уравнению (15).

Поглощение As(III, V) твёрдыми гуминовыми кислотами зависит от pH, концентрации сорбата и зольности сорбента [83]. При фиксированном pH изотерма сорбции мышьяка описывается уравнением Ленгмюра с расчётной ёмкостью в области максимального поглощения (pH 5.5) около 70–90 ммоль/г для As(III) и 90–110 ммоль/г для As(V). Основными сорбированными из раствора формами оказались H_3AsO_3 и H_2AsO_4^- на фоне конкуренции со стороны других анионов, в частности H_2PO_4^- , в меньшей степени CO_3^{2-} и SO_4^{2-} .

В работе [67] исследовали сорбцию металлов гуминовыми кислотами из водного раствора, содержащего ионы Hg(II), Fe(III), Pb, Cu, Al, Ni, Cr(III), Cd, Zn, Co и Mn, в зависимости от pH, концентрации металлов и ГК. Величина сорбции возрастала с повышением pH, снижением концентрации металла и увеличением концентрации ГК в растворе. Установлен следующий сорбционный ряд селективности: $Hg > Fe > Pb > Cu = Al > Ni > Cr = Zn = Cd = Co = Mn$. При pH 3.7 Hg(II) и Fe(II) всегда удалялись легче, чем Co(II) и Mn(II), при очевидной конкуренции за активные центры (COOH и фенольные OH-группы) ГК. Сорбция описывалась уравнением $Y = 100/[1 + e^{-(A+Bx)}]$, где Y – процент металла, сорбированного ГК, x – масса ГК в мг, A и B – эмпирические постоянные. Полное (>98%) поглощение Hg(II) ГК при содержаниях в растворе 1–10 мг/л зафиксировано при pH 4–5 [84]. Сорбционная ёмкость и константа диссоциации были равны 50 мкмоль/г и 3×10^6 л/моль соответственно. Добавление хлорид-ионов уменьшает связывание (10–20%) и смещает области максимальной сорбции к более высоким значениям pH. Наличие 10^{-2} моль/л Ca^{2+} , Mg^{2+} и NH_4^+ в отличие от сульфат-ионов способствовало почти полному поглощению и уменьшило влияние pH.

При pH 2.0 Mn(II), $Co(NH_3)_6^{3+}$ и Hg(II) сорбировались порошками ГК, выделенными из почвы [85], в соответствии с моделью (15) в температурном диапазоне 10.0–50.0°C. Термодинамические данные свидетельствовали о сходстве сорбционных центров ГК различного происхождения. Сделан вывод о том, что десольватация катионов и сорбционных центров ГК при их поверхностном комплексобразовании преобладает в механизме связывании ионов металлов твёрдыми ГК. ГК, переведённые в нерастворимую форму, могут быть использованы в качестве эффективного сорбента для удаления радионуклидов ^{137}Cs и ^{140}Ba из водных сред [86]. Сорбционное равновесие достигается за нескольких часов контакта фаз, говорит о локализации сорбции на поверхности. При переведении в нерастворимую форму количество сорбционных центров (карбоксильные и фенольные группы), по данным ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии, уменьшилось. ГК обладают более высокой сорбционной ёмкостью по отношению к катионам при высоких pH из-за диссоциации протонсодержащих групп.

Для установления путей миграции стабильных и радиоактивных изотопов Se в почвах и донных отложениях исследовали сорбцию Se гуминовыми кислотами при помощи ультрафильтрации [87]. Показано, что для получения однородной изотермы сорбции Se гуминовыми кислотами необходимо разделение твёрдой и жидкой фракций ультрафильтром 3 кДа. С ростом соотношения твёрдое/жидкость от 0.01 до 0.1 г/мл, концентрация растворённых ГК увеличилась в семь раз; это было связано с агрегацией макромолекул ГК за счёт связывания сорбционных центров и вело к уменьшению количества сорбированного Se с ростом соотношения «твёрдая фракция ГК/жидкость».

Натриевая форма ГК может быть использована при многократной твердофазной экстракции ионов металлов в водной среде [88]. Сделан вывод, что после предварительной обработки, ГК могут использоваться не только как недорогая, но и как эффективная стационарная фаза для разделения, концентрирования и удаления ионов металлов в водной среде наравне с хроматографическими методами.

В работе [89] исследована сорбция Mn(II) и Zn(II) гуминовыми кислотами с использованием метода радиоизотопных индикаторов для выяснения возможности связывания тяжёлых металлов в почве. Взаимодействия Mn(II) и Zn(II) с ГК носит ионообменный характер и зависит от свойств карбоксильных групп ГК. В табл. 2 приведена подборка данных по равновесным характеристикам сорбции микроэлементов порошками ГК различного происхождения.

Влияние гуминовых кислот на сорбцию ионов неорганическими сорбентами. ГК проявляют сродство и к ионам металлов, и к минералам, значительно изменяя сорбционное поведение радионуклидов в их присутствии [12, 90–94]. Среди постоянно встречающихся минеральных фаз оксиды и гидроксиды Fe(II, III) – наиболее распространённые соединения железа – присутствуют в почве и донных отложениях. Они принимают участие в круговороте и транспорте микроэлементов из-за высокого сорбционного сродства к большей части катионов – микроэлементов, значительной площади поверхности, склонности к образованию ультрадисперсных коллоидов [1]. Природные гидроксиды железа образуются и циркулируют в

Таблица 2. Литературные данные по сорбции микроэлементов/радионуклидов гуминовыми кислотами различного происхождения

Происхождение ГК	Сорбируемые элементы	Источник
Почва/торф	Hg(II)	[67], [77], [84], [85]
	Zn	[67], [77], [89]
	Mn	[67], [68], [85], [89]
	Cd	[67], [77]
	Fe(III), Pb, Cu, Al, Ni	[67]
	Co	[67], [85]
	Fe(II)	[68]
	Cs, Ba	[86]
	U(VI)	[82]
	Ископаемый уголь	Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn
Ag, Hg, V(IV)		[80]
Донные отложения	Cu, Ni	[62], [72], [81]
	Co, Mn, Zn	[81]
	Pb	[71]
Aldrich Chemical Co. (США)	U(VI), Np(VI), Pu(VI)	[34]
	Cd, Pb	[57], [60], [76]
	Cu	[60], [76]
	Zn	[76]
Delta Kimya (Турция)	Ni	[70]
	Cu	[88]
Wako Pure Chemicals Industries Ltd. (Япония)	Se	[87]

результате гетерогенных редокс-реакций, которые происходят в водных системах [95]. ГК образуют покрытия на поверхностях минералов, изменяя их сорбционные свойства и характеристики [96, 97]. Оксиды, в частности, гётит ($\alpha\text{-FeOOH}$) и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), также обычно присутствуют в потенциальных геологических хранилищах для радиоактивных отходов как компоненты вмещающих пород и продукты коррозии контейнеров. По данным работы [98], макромолекулы ГК, покрывая поверхность гётита, придают ей отрицательный заряд, что повышает сорбцию Co(II) ею в кислой среде. В щелочной среде сорбция подавляется вследствие комплексообразования Co(II) с ГК в растворе. В присутствии ГК также существенно повышается сорбция Sr(II) гётитом, причём даже в щелочной среде. Наоборот, сорбция ионов SeO_3^{2-} в присутствии ГК падает из-за конкуренции с гумат-ионами. Данные по поглощению Pb(II) системой ГК–гётит в кислой среде [99] показывают, что катионы

Pb(II) могут сорбироваться как отдельными фазами ГК и синтетического гётита, так и продуктом взаимодействия ГК–гётит. ГК проявляют высокую сорбционную ёмкость в условиях эксперимента по отношению к Pb(II) . Сделано предположение, что в присутствии Pb(II) количество ГК на поверхности оксида возрастает в сравнении с сорбцией ГК гётитом в отсутствие ионов свинца. Этот вывод подтверждён в работе [100]. При начальной концентрации Pb(II) в растворе 0.005 моль/л чем 95% свинца переходит в гётит в диапазоне pH от 3 до 11. С увеличением концентрации Pb(II) на два порядка такой же результат достигался при $\text{pH} > 6\text{--}7$. Причиной положительного эффекта ГК авторы считают связывание Pb(II) сорбированными частицами ГК, которые снижают электростатический потенциал двойного электрического слоя системы гётит–ГК–раствор. В отличие от ионов Pb(II) , ГК оказывает незначительное влияние на сорбцию Tl(I) гётитом [101].

Добавление ГК ухудшает сорбцию ионов Hg(II) гидроксидом железа(III) в пресноводных системах, что может быть связано с конкурентной адсорбцией Hg(II) и ГК на поверхности гидроксида [102]. В морской воде добавление ГК, напротив, может усиливать сорбционный процесс благодаря реакции связывания хлорид-ионов молекулами ГК.

Добавление ГК оказывает сильное влияние на сорбцию Np(V, IV) коллоидами гётита и гематита [103]. В смеси ГК с гидрохиноном при низких pH поглощение нептуния этими минералами возрастало благодаря восстановлению Np(V) до Np(IV). Значительно меньшее влияние ГК наблюдали при добавлении Np(V, IV) к заранее приготовленной суспензии ГК–гётит, что объясняется конкурирующими процессами: сорбции ГК гётитом и комплексообразованием Np с ГК. В присутствии ГК сорбция U(VI) гематитом увеличивается при низких pH и уменьшается в щелочной области [104]. Предполагается существование двух типов тройных комплексов, состоящих из ионов UO_2^{2+} , поверхностных сорбционных центров гематита и лигандов ГК $FeOH-UO_2L_2^+$ и $FeOH-UO_2L_3^+$, где L–лиганд ГК. Влияние тройных комплексов возможно при отсутствии доминирующего компонента. Когда поверхностные сорбционные центры гематита имеются в избытке, доля тройных комплексов уменьшается.

В работе [105] сравнивали редокс-поведение U(VI) в присутствии двух разных оксидов Fe(III). Ионы железа добавляли к U(VI)-содержащей суспензии гидратированного оксида Fe(III) или гематита. Эксперименты проводили при низкой и высокой начальной концентрации оксида в присутствии или в отсутствие ГК. Добавление ГК понижало степень восстановления U(VI) в присутствии гидратированного оксида железа, а в присутствии гематита – увеличило. Вероятно, ГК могут по-разному влиять на редокс-реакции микроэлементов в растворе. Они сорбируются гидратированным оксидом железа и гематитом, образуют растворимые комплексы с Fe(III) и U(VI), увеличивают сорбцию U(VI) данными сорбентами и могут катализировать редокс-реакции либо препятствовать их протеканию. ГК могут увеличивать стабильность и реакционную способность поверхности оксида железа и могут, наоборот, ингибировать переход к более стабильным фазам. Исследование

[106] подтверждает выводы о сорбционном поведении U(VI) на поверхности гематита без ГК и в их присутствии. В отличие от U(VI) ГК ухудшают сорбцию Th(IV) гематитом во всем диапазоне pH [107]. Использование нульвалентного железа (Fe^0) рассматривается как эффективный приём удаления неорганических и органических загрязнителей из грунтовых вод, но роль ГК в реакциях с нульвалентным железом пока не ясна [108–110]. Установлено, что образование гуматных комплексов препятствует сорбции Zn(II) и Ni(II) на поверхности частиц металлического железа в статических условиях и замедляет их связывание в условиях продолжительного колонного (динамического) эксперимента [111]. ГК взаимодействуют с оксидами железа, покрывающими корродированные частицы элементарного железа, что повлияет на их восстановительную способность. Ионы As(V) быстро удаляются из грунтовых вод с помощью порошка железа, возможно благодаря адсорбции и соосаждению с продуктами коррозии [112]. Но в присутствии ГК удаление мышьяка понижается, предположительно, из-за образования растворимых гуматов Fe(II), As(III, V). Время сорбции мышьяка в присутствии ГК (5 до 25 мг/л) увеличивается. Кинетика сорбции мышьяка не соответствует реакции псевдопервого порядка из-за образования растворимых Fe(II, III)-гуматных комплексов а также в связи с резким образованием осадка гидроксидов железа. Смесь Fe^0 с песком, покрытым оксидом железа, проявляет большую сорбционную активность при удалении Cr(VI) и As(V) из грунтовых вод по сравнению с использованием данных сорбентов по отдельности. Присутствие ГК практически не сказывается на сорбции Cr(VI) и As(V) такой смесью [113].

Совместное воздействие ГК, ионов HCO_3^- и Ca^{2+} на процесс удаления Cr(VI) из грунтовых вод порошком металлического железа существенно отличается от индивидуального. Влияние же ГК считалось незначительным [114], но позднее было показано ингибирующее действие ГК на сорбцию Cr(VI) частицами металлического железа – эффективность удаления Cr(VI) снижалась с ростом концентрации ГК до 20–40 мг/л.

В [115] изучали влияние ГК на коллоидную стабильность наночастиц железа, покрытых стабилизаторами (полиакриловая кислота, крахмал). Адсорбция ГК на поверхности таких частиц уве-

личила электростерический эффект отталкивания и повышала стабильность частиц.

Алюмосиликаты являются одним из наиболее важных компонентов почвы и, благодаря большой удельной поверхности, высокой сорбционной активности играют роль сорбента для ионов металлов. Вследствие высокой химической, термической, радиационной стабильности, сорбционной специфичности к большинству ионов металлов их предложено использовать в качестве тампонажных (фильтрационных) материалов (бентонит, монтмориллонит и т.д.) для глубоких геологических хранилищ [116]. Алюмосиликатные коллоиды активно участвуют в миграции радионуклидов в водной среде за счёт взаимодействия с ионами металлов (M^{n+}) по реакции:



где $[Al, Si-OH]$ – алюмоильные и силанольные группы на поверхности алюмосиликата [117]. Известно, что гуминовые вещества влияют на сорбцию актинидов (например, Am(III), Th(IV), Np(V), U(VI)) различными алюмосиликатными минералами (каолинит, монтмориллонит, бентонит) [118-121]. Сорбция U(VI) каолинитом в присутствии ГК напоминает сорбцию самими ГК [120]. В кислой среде поглощение U(VI) усиливается за счёт формирования протонированной твёрдой ГК на поверхности частиц каолинита. В нейтральной области pH образование растворимого гуматного комплекса уменьшает сорбцию U(VI). Подобные выводы сделаны по результатам сорбции U(VI) глиной [119]. Влияние гуминовых веществ на сорбцию Np(V), U(VI) почвами, содержащих различное количество ГК, и глинистыми минералами было исследовано в работах [122–124].

Данные по статике сорбции ^{60}Co и ^{154}Eu бентонитом и каолинитом показали, что добавка гуминовых веществ не влияет на коэффициенты распределения кобальта, но оказывает влияние на сорбцию европия [125, 126]. ГК формируют комплексы на поверхности частиц бентонита, способные к диффузии (транспорту) Eu(III) в минерале [127]. В кислой среде ГК (образующие труднорастворимые протонированные формы) оказывают положительный эффект на сорбцию Ni(II) [128] и Pb(II) [129] бентонитом. Характер сорбции Cd, Cu и Pb монтмориллонитом от присутствия ГК не меняется [130]. При повышении ионной силы раствора наблюдается увеличение сорбции Pb(II).

Монтмориллонит, покрытый плёнкой ГК, обладает существенно большей сорбционной ёмкостью по отношению к Cu(II), Cd(II) и Cr(III) по сравнению с чистым сорбентом [131]. ГК на 20–50% уменьшают сорбцию Pu(IV) монтмориллонитом [132]. Сорбция радионуклида $^{90}Sr(II)$ монтмориллонитом в присутствии ГК возрастает при $pH > 7$ и значительно падает при $pH < 7$ [133]. Похожий эффект описан также в работах по влиянию ГК на сорбцию актиноидов бентонитом [134–137]. Данный эффект объясняется тем, что поверхность бентонита имеет положительный заряд и легко притягивает отрицательно заряженные коллоиды ГК. При $pH > 6-7$ поверхность бентонита становится отрицательно заряженной из-за депротонирования.

В работе [97] методом радиоизотопных индикаторов авторы сравнивали сорбционное поведение различных ионов на кремнезёме и каолините в присутствии ГК. Для щелочноземельных металлов (Be, Sr, Ba), двухвалентных переходных металлов (Mn, Co, Zn), трёхвалентных переходных металлов (Cr, Fe) и Ag(I) наблюдали формирование гуматных комплексов и их распределение между жидкостью и твёрдой фазой. Показано, что органо-неорганический комплекс, состоящий из неорганических частиц кремнезёма или каолинита, покрытых гуминовыми веществами, определяет поведение различных ионов в окружающей среде. Для ионов V(V), Ga, Rb, Zr, Ru, Rh, Te, Hf, и Pt, влияние гуматов не оказалось существенным в отличие от других факторов (гидролиз, адсорбция поверхностями твёрдых тел). Формирование гуматов влияет на химическое состояние оксианионов, As(V), Se(IV), Tc(VII), и Re(VII). Негативный эффект ГК на равновесие и кинетику сорбции наблюдали для ионов V(V), As(V), Se(IV), Zr, Ru, Rh, Hf, Pt, U(VI), [138]. Присутствие ГК в два раза сокращает время установления равновесия при сорбции Co(II) каолинитом [139], положительно влияет на сорбцию Cu(II), Pb(II) в кислой среде [140] и Cr(VI) при pH от 6 до 8 [141]. При сорбции Np(V) каолинитом [118, 142] присутствие ГК незначительно увеличивает извлечение при $pH < 8$ и снижает более чем на порядок при $pH > 8-9$ вследствие десорбции ГК с поверхности минерала. ГК эффективно восстанавливают Np(V) до Np(IV) и стабилизируют это состояние во время сорбционных экспериментов в широком диапазоне pH [142]. Для Np(IV) установлено слабое поглощение сорбентом в присутствии

ГК, особенно в нейтральной среде, что связано с сильным комплексообразованием между ГК и Np(IV) в растворе [142].

Присутствие ГК приводит к увеличению массы коллоидных частиц гидратированных алюмосиликатов за счёт образования алюмосиликат-гуминовых коллоидов [143]. Микроколичества трёхвалентных актиноидов, введённых в водную систему, содержащую Al(III), кремниевые и/или гуминовые кислоты также оказываются в составе алюмосиликат-гуминовых коллоидов. Синергетический эффект проявляется в нейтральной области рН, когда ионы металлов в результате гидролиза способны к совместной нуклеации при формировании алюмосиликатных коллоидов и в то же время образуют комплексы с коллоидами ГК.

Наличие ГК не подавляет сорбцию Ni(II) Na-аттапульгитом, особенно при $\text{pH} > 7$ [144]. Показано значительное влияние ГК на сорбцию ионов токсичных металлов, таких как Pb(II), Hg(II) и Zn(II) алюмосиликатом натрия [145]. Зависимость сорбции от рН согласуется с установленными формами состояния элементов. В случае Pb(II) и Zn(II) сорбция возрастает монотонно, в то время как в случае Hg(II) максимальное значение наблюдали при $\text{pH} \sim 5$ с уменьшением сорбции при более низких и высоких значениях рН. В присутствии ГК зафиксировано увеличение сорбции при $\text{pH} < 6$. Присутствие ГК не влияет на сорбцию радионуклида ^{137}Cs алюмосиликатом натрия, но усиливает сорбцию ^{133}Ba и ^{154}Eu в кислой среде [146].

Исследования сорбции ионов тяжёлых металлов слоистым силикатом ректоритом предприняты для оценки мобильности ионов Th(IV) в зависимости от рН, ионной силы. Присутствие ГК усиливает сорбцию Th(IV) при низких значениях рН, уменьшает или не оказывает заметного влияния в щелочной среде [147]. Аналогично поведение Th(IV) в отношении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [148] и TiO_2 [149], Pb(II) [150], Eu(III) [151] и Sr(II) [152]. ГК оказывают отрицательный эффект на сорбцию цезия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, [153] за счёт комплексообразования с ГК.

Связи Si–O и O–H в силанольных группах кремнезёмов имеют более ионный характер, чем связи C–O и O–H в спиртах, и могут быть легко депротонированы. Сорбция радионуклидов ^{137}Cs коллоидами кремнезёма незначительна при $\text{pH} < 7$ и резко возрастает в щелочной области [154].

В присутствии ГК значительное улучшение сорбции ^{137}Cs коллоидами кремнезёма наблюдалось при более низких значениях рН, но не обнаружено при $\text{pH} > 7$. ГК повышают сорбцию Th(IV) и Cm(III) кремнезёмом в кислой среде и ухудшают в нейтральной и щелочной среде. Предполагается, что процесс может быть изменён даже в геохимических системах, которые содержат относительно низкие концентрации органических веществ [155, 156].

Оксид кремния, модифицированный органическими соединениями также перспективен как поглотитель ионов металлов [157]. Включение ГК в поверхностные поры синтетического кремнезёма повышает сродство такого сорбента к ионам Cd(II), Cu(II) и Pb(II). [158]. Специальное покрытие из ГК на силикагеле делает его высокоэффективным сорбентом для поглощения Np(V) и Pu(V) [159]. Предполагается, что такого рода гуминовые сорбенты могут работать в бескислородных условиях и в нейтральных или слабокислых средах. Данные по влиянию ГК на сорбцию катионов неорганическими сорбентами приведены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

Проблемы описания равновесий с участием гуматных комплексов в растворах. Представленный обзор характеризует современное состояние исследований в области комплексообразования и сорбционных процессов в системах с ГК. Несмотря на существенную роль ГК в физикохимии гетерогенных превращений с участием микроэлементов/радионуклидов, количественная информация по устойчивости их гуматных комплексов, механизмах взаимодействия ещё относительно невелика. Это является одним из основных препятствий для моделирования явлений массопереноса гуматных комплексов радионуклидов/микроэлементов в сложных техногенных объектах, природной водной среде. Информация о составе и устойчивости гуматных комплексов составляет элемент оценки реакционной способности гуматов, необходима при описании их сорбционного и биосорбционного поведения по отношению к коллоидам, взвесям неорганической и органической природы [7]. Для её решения на современном уровне имеются необходимые высокочувствительные аналитические методы, прежде всего хромато-масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия, EXAFS, разновидности метода распределения,

Таблица 3. Сводка литературных данных по влиянию ГК на сорбцию неорганическими сорбентами

Сорбент	Сорбируемые элементы	Источник
Гетит α -FeOOH	Pb	[99], [100]
	Co, Sr, Se	[98]
	Tl	[101]
	Hg	[102]
	Np	[103]
Гематит α -Fe ₂ O ₃	Eu	[94]
	U(VI)	[104–106]
	Np	[103]
Fe ⁰	Th(IV)	[107]
	Zn, Ni	[111]
	As(V)	[112], [113]
Бентонит, монтмориллонит Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O	Cr(VI)	[113–115]
	Eu	[125], [127]
	Ni	[128]
	Th(IV)	[121], [134]
	Co	[126]
	Cd, Cu, Pb	[130], [131]
	Cr(III)	[131]
	Pu(IV)	[132]
	Sr	[133]
	Am	[135]
	U(VI)	[136]
Каолинит Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	Np(V)	[137]
	Eu	[125], [97]
	U(VI)	[120], [138]
	Co	[139], [97]
	Cu, Pb	[140]
	Cr(VI)	[141]
	Np(V, VI)	[118], [142]
Другие алюмосиликаты	Am, Eu, Cm	[143]
	Pb, Zn, Hg	[145]
	Ni	[144]
Ректорит	Cs, Ba, Eu	[146]
	Th(IV)	[147]
	Pb	[150]
Al ₂ O ₃	Eu	[151]
	Sr	[152]
	Eu	[94]
TiO ₂	Th(IV)	[148]
	Cs	[153]
Кварц, кремнезем, силикагель	Eu	[94]
	Th(IV)	[149]
	Cs	[154]
	Th(IV)	[155]
	Pb, Cu, Cd	[156]
	Np(V), Pu(V)	[157]
	Cm	[158]

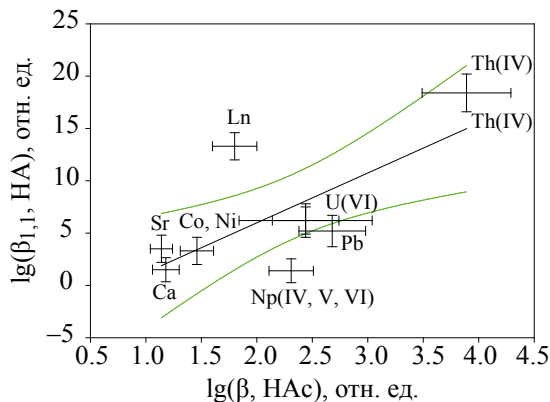


Рис. 7. Сравнение устойчивости гуматных комплексов *s*-, *p*-, *d*- и *f*- элементов с ГК (НА) и уксусной кислотой (НАс) [161]. Уравнение регрессии: $\lg(\beta_{1,1}, \text{НА}) = b[0] + b[1] \lg(\beta_1, \text{НАс})$; $b[0] = -(3.9 \pm 0.8)$, $b[1] = (4.5 \pm 0.7)$, $R^2 = 0.60$.

включая сорбционные методы, методы микрофильтрации, экстракционной хроматографии, электрохимии [160]. Значительна, но ещё мало исследована роль фотокаталитических превращений при воздействии потоков видимого света, рентгеновского и гамма-излучения как радиационного фона, так и атомов-радионуклидов – комплексообразователей, лигандов (^3H , ^{14}C и другие) в реакционной способности ГК и гуматных комплексов. Дальнейшее развитие теории строения, функциональных свойствах, природы селективности комплексообразования ГК позволит описать кислотно-основные характеристики, редокс-свойства молекулярных и коллоидных форм ГК и гуматных комплексов в водных растворах. Некоторое представление о соотношении типа функциональных групп ГК и устойчивости комплексов даёт сопоставление их с константами устойчивости низших карбоновых кислот [43, 48] (рис. 6). Следуя выводу цитируемых авторов о роли дентатности карбоксильных групп в связывании ионов РЗЭ(III) гуминовыми кислотами, сопоставим устойчивость гуматных и ацетатных комплексов *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов (рис. 7). Изменение устойчивости двух групп комплексов качественно подобно, поэтому можно считать справедливым вывод о существенной роли взаимодействия центрального атома с карбоксильными группами во всех известных катионных гуматных комплексах. Значительно большая величина констант устойчивости гуматных комплексов в сравнении с ацетатными, вероятно,

определяется условиями координации ионов с карбоксильными группами ГК.

Многолетняя динамика числа научных исследований и их тематики показывает, что развитие представлений в области физикохимии гетерогенных превращений с участием гуматных комплексов ионов микроэлементов, прежде всего *f*- и *d*-элементов, представляется актуальной радиохимической проблемой реакционной способности гуминовых кислот, являющих собой уникальную по функциональным свойствам и сложности группу природных высокомолекулярных/коллоидных соединений, способных в значительной степени обеспечить в перспективе возможность контроля условий массопереноса радионуклидов в природной и техногенной средах.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа является частью планов фундаментальных исследований ИХТТ УрО РАН и выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 18-03-00051 и проекта УрО РАН №18-3-3-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высш. шк., 2005. 558 с.
2. Перминова И.В. Дисс. д-ра хим. наук. М.: МГУ. 2000.
3. Чувелева Э.А., Назаров П.П., Чмутов Е.В. // ЖФХ. 1962. Т. 35. № 4. С. 825.
4. Чувелева Э.А., Чмутов Е.В., Назаров П.П., // ЖФХ. 1962. Т. 35. №4. С.830-832.
5. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: Wiley. 1994.
6. Варшал, Г.М., Коцеева, И.Я., Сироткина, И.С., // Геохимия. 1979. №. 4. С. 598.
7. Chebotina, M.Ya., Guseva, V.P., Polyakov, E.V., Zooplankton of the cooling reservoir of the Beloyarka Nuclear Power Station: Species characterization and accumulative ability. Ch.5 of Zooplankton: Species Diversity, Distribution and Seasonal Dynamics. New York: Nova Science Publisher. 2014. P. 127-148.
8. Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F et al. // Environ. Sci. Technol. 1996 V. 30. P. 1687.
9. Buffle J. Complexation Reactions in Aquatic Systems. Chichester: Ellis Horwood. 1990.
10. Поляков Е.В., Волков И.В., Суриков В.Т и др. // Радиохимия. 2010. Т. 52. №4. С. 363.

11. *Davis J. A., Gloor R.* // Environ. Sci. Technol. 1981. V. 15. С. 1223.
12. *Старик И.Е.* Основы радиохимии. Л.: Наука. 1969. 2-е изд. 647 с.
13. *Choppin G.R.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1991. V. 147. P. 109.
14. *Moulin V., Tits J., Ouzounian G.* // Radiochim. Acta. 1992. V. 58, P. 179.
15. *Czerwinski K.R., Kim J.I., Rhee D.S., Buckau G.* // Radiochim. Acta. 1996. V. 72. P. 179.
16. *Menard O., Advocat T., Ambrosi J.P., Michard A.* // Appl. Geochem. 1998. V. 13. P. 105.
17. *Glaus M.A., Hummel W., Van Loon L.R.* // Appl. Geochem. 2000. V. 15. P. 953.
18. *Swift R.S.* // Soil Sci. 2001. V. 166. P. 858.
19. *Kinniburgh D.G., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 1999. V. 151, P. 147.
20. *Cao Y., Conklin M., Betterton E.* // Environ. Health Perspect. 1995. V. 103, P. 29.
21. *Zhou P., Yan H., Gu B.* // Chemosphere. 2005. V. 58, P. 1327.
22. *Vogl J., Heumann K.G.* // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 359, P. 438.
23. *Paulenová A., Rajec P., Kandráč J. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 246, P. 617-622.
24. *Paulenová A., Rajec P., Žemberyová M. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 246, P. 623.
25. *Pandey A.K., Pandey S.D., Misra V.* // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2000. V. 47, P. 195.
26. *Schulze D., Krüger A., Segebede C.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 244, P. 51.
27. *Štamberg K., Beneš P., Mizera J. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 258. P. 329.
28. *Lenhart J.J., Cabaniss S.E., MacCarthy P., Honeyman B.D.* // Radiochim. Acta. 2000. V. 88, P. 345.
29. *Rao L., Choppin G.R., Clark S.B.* // Radiochim. Acta. 1994. V. 66/67, P. 141.
30. *Sakuragi T., Sawa S., Sato S. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 261, P. 309-314.
31. *Sakuragi T., Sawa S., Sato S. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. V. 265, P. 349.
32. *Nagao S., Fujitake N., Kodama H. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 255, P. 459.
33. *Choppin G.R.* // Marine Chem. 2006. V. 99, P. 83.
34. *Nash K., Fried S., Friedman A.M., Sullivan J.C.* // Environ. Sci. Technol. 1981. V. 15, P. 834.
35. *El-Naggar H.A., Ezz El-Din M.R., Sheha R.R.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 246, P. 493.
36. *Fakour H., Lin T.-F.* // J. Hazard. Mater. 2014. V. 279, P. 569.
37. *Fang K., Yuan D., Zhang L. et al.* // J. Environ. Sci. 2015. V. 27, P. 188.
38. *Reiller P., Moulin V., Casanova F., Dautel C.* // Radiochim. Acta. 2003. V. 91, P. 513.
39. *Neck V., Kim J.I.* // Radiochim. Acta. 2001. V. 89, P. 1.
40. *Stern J.C., Sonke J.E., Salters V.J.M.* // Chem. Geol. 2014. V. 363, P. 241.
41. *Tang J., Johannesson K.H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67, P. 2321.
42. *Sonke J.E., Salters V.J.M.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 1495.
43. *Luo Y.-R., Byrne R.H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68, P. 691.
44. *Tipping E.* Cation Binding by Humic Substances. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002.
45. *Sonke J.E.* // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 7481.
46. *Dupre B., Viers J., Dandurand J.-L. et al.* // Chem. Geol. 1999. V. 160. P. 63.
47. *Wenming D., Hongxia Z., Meide H., Zuyi T.* // Appl. Radiat. Isot. 2002. V. 56, P. 959.
48. *Волков И.В., Поляков Е.В., Денисов Е.И., Иошин А.А.* // Радиохимия. 2017. Т.59, №1, С. 63.
49. *Polyakov E.V., Ioshin A.A., Volkov I.V.* // Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas / Eds A. Voronina, D. Gupta. Springer. 2018. P. 65 .
50. *Pourret O., Davranche P., Gruau G., Dia A.* // Chem. Geol. 2007. V. 243, P. 128.
51. *Stern J.C., Sonke J.E., Salters V.J.M.* // Chem. Geol. 2007. V. 246, P. 170.
52. *Takahashi Y., Minai Y., Ambe S. et al.* // Sci. Total Environ. 1997. V. 198, P. 61.
53. *Gomez-Serrano V., Macias-Garcia A., Espinosa-Mansilla A., Valenzuela-Calahoro C.* // Water Res. 1998. V. 32. P. 1.
54. *Lister S.K., Line M.A.* // Bioresource Technol. 2001. V. 79, P. 35.
55. *Lai C.-H., Chen C.-Y., Wei B.-L., Yeh S.-H.* // Water Res. 2002. V. 36, P. 4943.
56. *Koopal L.K., van Riemsdijk W.H., Kinniburgh D.G.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73, P. 2005.
57. *Seki S., Suzuki A.* // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 171, P. 49.
58. *Abollino O., Aceto M., Malandrino M. et al.* // Water Res. 2003. V. 37, P. 1619.
59. *Pesavento M., Profuma A., Alberti G., Conti F.* // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 480. P. 171.
60. *Liu A., Gonzalez R.D.* // Langmuir. 2000. V. 16, P. 2005.
61. *Guthrie J.W., Mandal R., Salaams M.S. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 480. P. 157.
62. *Baker H., Khalili F.* // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 497, P. 235.
63. *Naceur W.M., Ait Messaoudene N., Aggoun A.* // Desalination. 2003. V. 158, P. 271.
64. *Wang X., Liu X.* // Appl. Radiat. Isot. 2005. V. 62, P. 1.

65. *McCarthy J.F., Sanford W.E., Stafford P.L.* // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32, P. 3901.
66. *Tanaka T., Sakamoto Y., Sawada H., Ogawa H.* JAERI-Conference 010. 2003. P. 134.
67. *Kemdorff H., Schnitzer M.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44, P. 1701.
68. *Saeki K.* // Soil Sci. 2004. V. 169, P. 832.
69. *Sutton R., Sposito G.* // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39, P. 9009.
70. *Gezici O., Kara H., Ersoz M., Abali Y.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 292, P. 381.
71. *Baker H., Khalili F.* // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 516, P. 179.
72. *El-Eswed B., Khalili F.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 299, P. 497.
73. *Langmuir I.* // J. Am. Chem. Soc. 1916. V. 35, P. 2221.
74. *Langmuir I.* // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40, P. 1361.
75. *Peterson O., Redlich D.L.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 57, P. 1024.
76. *Beveridge A., Pickering W.F.* // Water, Air Soil Pollut. 1980. V. 14, P. 171.
77. *Randle K., Hartmann E.H.* // Geoderma. 1987 г. V. 40, P. 281.
78. *Čežíková J., Kozler J., Madronová L. et al.* // React. Funct. Polym. 2001. V. 47, P. 111.
79. *Madronová L., Kozler J., Čežíková J. et al.* // React. Funct. Polym. 2001. V. 47, P. 119.
80. *Martyniuk H., Więckowska J.* // Fuel Process. Technol. 2003. V. 84, P. 23.
81. *Rashid M. A.* // Chem. Geol. 1974. V. 13, P. 115.
82. *Borovec Z., Kribek B., Tolar V.* // Chem. Geol. 1979. V. 27, P. 39.
83. *Thanabalasingam P., Pickering W.F.* // Environ. Pollut. B: Chem. Phys. 1986. V. 12, P. 233.
84. *Thanabalasingam P., Pickering W.F.* // Environ. Pollut. B: Chem. Phys. 1985. V. 9, P. 267.
85. *Ghabbour E.A., Shaker M., El-Toukhy A. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 64, P. 826.
86. *Celebi O., Kilikli A., Erten H.N.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 168, P. 695.
87. *Kamei-Ishikawa N., Nakamaru Y., Tagami K., Uchida Sh.* // J. Environ. Radioact. 2008. V. 99, P. 993.
88. *Gezici O., Kara H., Yanik S. et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. V. 298, P. 129.
89. *Nakayama M., Fujiyoshi R., Sawamura S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. V. 250, P. 433.
90. *Kersting A.B., Furd D.W., Finnegan D.L. et al.* // Nature. 1999. V. 397, P. 56.
91. *Silva R.J., Nitsche H.* // Radiochim. Acta. 1995. V. 70/71, P. 377.
92. *Dzombak D.A., Morel F.M.M.* Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. Wiley-Interscience, 1990. 416 p.
93. Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management / Eds G.R. Choppin, M.K. Khankhasayev. Dordrecht: Kluwer, 1999. P. 247-252.
94. *Fairhurst J., Warwick P., Richardson S.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 1995. V. 99, P. 187.
95. *Hasselov M., von der Kammer F.* // Elements. 2008. V. 4, P. 401.
96. *Liu J.-F., Zhao Z.-S., Jiang G.-B.* // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42, P. 6949.
97. *Takahashi Y., Minai Y., Ambe S. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63, P. 815.
98. *Masset S., Monteil-Rivera F., Dupont L. et al.* // Agronomie. 2000. V. 20, P. 525.
99. *Orsetti S., de las Mercedes Q.M., Andrade E.M.* // Chemosphere. 2006. V. 65, P. 2313.
100. *Xiong J., Koopal L.K., Weng L. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 457, P. 121.
101. *Liu J., Lippold H., Wang J. et al.* // Chemosphere. 2011. V. 82, P. 866.
102. *Liang P., Li Yi-Ch., Zhang Ch. et al.* // J. Hazard. Mater. 2013. V. 244/245, P. 322-.
103. *Khasanova A.B., Kalmykov St.N., Perminova I.V., Clark S.B.* // J. Alloys Compd. 2007. P. 444, 491.
104. *Lenhart J.J., Honeyman B.D.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63, P. 2891.
105. *Je-Hun J., Dempsey B.A., Burgos W.D.* // Water Res. 2008. V. 42, P. 2269.
106. *Zhao D., Wang X., Yang S. et al.* // J. Environ. Radioact. 2012. V. 103, P. 20.
107. *Reiller P., Casanova F., Moulin V.* // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39, P. 1641.
108. Zero-Valent Iron Reactive Materials for Hazardous Waste and Inorganics Removal / Eds. I.M.C. Lo, R.Y. Surampalli, K.C.K. Lai. Reston, Virginia, USA: Am. Soc. Civil Eng., 2007. 343 p.
109. *Obiri-Nyarko F., Grajales-Mesa S.J., Malina G.* // Chemosphere. 2014. V. 111, P. 243.
110. *Yirsaw B.D., Megharaj M., Chen Z., Naidu R.* // J. Environ. Sci. 2016. V. 44, P. 88.
111. *Dries J., Bastiaens L., Springael D. et al.* // Water Res. 2005. V. 39, P. 3531.
112. *Rao P., Mak M.S.H., Liu T. et al.* // Chemosphere. 2009. V. 75, P. 156.
113. *Mak M.S.H., Rao P., Lo I.M.C.* // Environ. Pollut. 2011. V. 159, P. 377.
114. *Liu T., Rao P., Lo I.M.C.* // Sci. Total Environ. 2009. V. 407, P. 3407.
115. *Wang Q., Cissoko N., Zhou M., Xu X.* // Phys. Chem. Earth. 2011. V. 36, P. 442.
116. Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste:

- Woodhead Publ. Ser. in Energy / Eds J. Aited, M.J. Ahn. Oxford: Woodhead, 2010. 792 p.
117. *Bhadoria R., Singh B.K., Tomar R.* // Desalination. 2010. V. 254, P. 192.
118. *Niitsu Y., Sato S., Ohashi H. et al.* // J. Nucl. Mater. 1997. V. 248, P. 328.
119. *Beneš P., Kratzer K., Vlčková Š., Šebestova E.* // Radiochim. Acta. 1998. V. 82, P. 367.
120. *Křepelova A., Sachs S., Bernhard G.* // Radiochim. Acta. 2006. V. 94, P. 825.
121. *Xu D., Wang X.K., Chen C.L. et al.* // Radiochim. Acta. 2006. V. 94, P. 429.
122. *Echevarria G., Sheppard M.I., Morel J.L.* // J. Environ. Radioact. 2001. V. 53, P. 257.
123. *Crancon P., van der Lee J.* // Radiochim. Acta. 2003. V. 91, P. 673.
124. *Vandenhove H., Van Hees M., Wouters K., Wannijn J.* // Environ. Pollut. 2007. V. 145, P. 587.
125. *Xiangke W., Wenming D., Yingchun G. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. V. 250, P. 267.
126. *Xiangke W., Wenming D., Yingchun G. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 245, P. 431.
127. *Wang X., Chen Y., Wu Y.* // Appl. Radiat. Isot. 2004. V. 60, P. 963.
128. *Yang S., Li J., Lu Y. et al.* // Appl. Radiat. Isot. 2009. V. 67, P. 1600.
129. *Wang S., Hu J., Li J., Dong Y.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 167, P. 44.
130. *Liu A., Gonzalez R.D.* // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 218, P. 225.
131. *Wu P., Zhang Q., Dai Y. et al.* // Geoderma. 2011. V. 164, P. 215.
132. *Boggs M.A., Dai Z., Kersting A.B., Zavarin M.* // J. Environ. Radioact. 2015. V. 141, P. 90.
133. *Yu Sh., Mei H., Chen X. et al.* // J. Mol. Liq. 2015. V. 203, P. 39.
134. *Pan D., Fan Q., Li P. et al.* // Chem. Eng. J. 2011. T. 172, P. 898.
135. *Yu T., Wu W.S., Fan Q.H.* // Chin. Chem. Lett. 2012. V. 23, P. 1189.
136. *Xiao J., Chen Y., Zhao W., Xu J.* // J. Mol. Liq. 2013. V. 188, P. 178.
137. *Li P., Liu Z., Ma F. et al.* // J. Mol. Liq. 2015. V. 206, P. 285.
138. *Sachs S., Bernhard G.* // Chemosphere. 2008. V. 72, P. 1441.
139. *Baek K., Yang J.-W.* // Korean J. Chem. Eng. 2004. V. 21, P. 989.
140. *Hizal J., Apak R.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 295, P. 1.
141. *Li Y., Yue Q.-Y., Gao B.-Y.* // Appl. Clay Sci. 2010. V. 48, P. 481.
142. *Schmeide K., Bernhard G.* // Appl. Geochem. 2010. V. 25, P. 1238.
143. *Panak P.J., Breban D.C., Priemyshev A. et al.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. V. 296, P. 206.
144. *Fan Q., Shao D., Lu Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 150, P. 188.
145. *Singh B.K., Bhadauria J., Tomar R., Tomar B.S.* // Desalination. 2011. V. 268, P. 189.
146. *Singh B.K., Tomar R., Kumar S. et al.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178, P. 771.
147. *Xu D., Chen C., Tan X. et al.* // Appl. Geochem. 2007. V. 22, P. 2892.
148. *Chen C.L., Wang X.K.* // Appl. Geochem. 2007. V. 22, P. 436.
149. *Tan X., Wang X., Chen C., Sun A.* // Appl. Radiat. Isot. 2007. V. 65, P. 375.
150. *Tan X.L., Chang P.P., Fan Q.H. et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2008. V. 328, P. 8.
151. *Chen Ch., Yang X., Wei J. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2013. V. 393, P. 249.
152. *Zhao Y., Shao Zh., Chen Ch. et al.* // Appl. Clay Sci. 2014. V. 87, P. 1.
153. *Wang X., Rabung T., Geckeis H.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 258, P. 83.
154. *Kumar S., Tomar B.S., Ramanathan S., Manchanda V.K.* // Radiochim. Acta. 2006. V. 94, P. 369.
155. *Chen C., Wang X.* // Appl. Radiat. Isot. 2007. V. 65, P. 155.
156. *Kar A.S., Kumar S., Tomar B.S., Manchanda V.K.* // J. Hazard. Mater. 2011. V. 186, P. 1961.
157. *Jal P.K., Patel S., Mishra B.K.* // Talanta. 2004. V. 62, P. 1005.
158. *Cides da Silva L.C., dos Santos L.B.O., Abate G. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2008. V. 110, P. 250.
159. *Perminova I.V., Karpouk L.A., Shcherbina N.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 444-445, P. 512.
160. *Поляков Е.В., Егоров Ю.В.* // Успехи химии. 2003. Т.72, №11, С. 1103-1114.
161. *Kotrlý S., Sucha L.* Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. New York: Wiley, 1985. 414 p.

НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕПТУНИЯ(V) С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

© 2020 г. И. А. Чарушникова^{a,*}, М. С. Григорьев^a, А. М. Федосеев^a,
А. А. Бессонов^a, К. А. Лысенко^b

^a Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4;

^b Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119071, Москва, ул. Вавилова, 28
*e-mail: charushnikovai@ipc.rssi.ru

Получена 05.03.2019, после доработки 19.04.2019, принята к публикации 20.04.2019

Выделены в кристаллическом виде и исследованы методом рентгеноструктурного анализа нитратные комплексы пентавалентного нептуния со щелочными катионами во внешней сфере состава $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Cs}_3[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $\text{NaRb}_5[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (IV). В комплексах осуществляется катион-катионное (КК) взаимодействие ионов NpO_2^+ , приводящее к образованию квадратных (I, II) или тригонально-гексагональных (III, IV) катионных сеток. Атомы Np в структурах I–IV имеют координационное окружение в виде гексагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых формируют атомы кислорода двух бидентатно-циклических нитрат-ионов и двух соседних катионов NpO_2^+ . Высокое качество монокристалла соединения II позволило провести прецизионный рентгенодифракционный эксперимент ($2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$) и впервые для соединения Np осуществить исследование распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Приведены ИК и электронный спектр поглощения соединения II.

Ключевые слова: нептуний(V), синтез, кристаллическая структура, катион-катионное взаимодействие, распределение электронной плотности, электронные спектры поглощения, ИК спектры

DOI: 10.31857/S0033831120020021

Нитратные соединения нептуния(V) исследованы довольно подробно, однако структурно охарактеризованы всего пять соединений:

$[(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1], $[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{NO}_3)]$ [2], $\text{Cs}_4[(\text{NpO}_2)_2\text{Cl}_4\text{NpO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ [3], анионный нитратный комплекс $\text{La}(\text{NpO}_2)_3(\text{NO}_3)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4] и смешанно-элементный Th(IV)/Np(V) нитрат состава $[\text{H}_3\text{O}][\text{Th}_2(\text{NpO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NO}_3)_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. Принимая во внимание, что в технологии и лабораторной практике используются в основном азотнокислые растворы нептуния, представляется целесообразным расширить круг изученных анионных нитратных комплексов нептуноила с внешнесферными катионами различной природы.

Была предпринята попытка выделить кристаллы нитратов Np(V) с катионами щелочных метал-

лов от Li^+ до Cs^+ во внешней сфере. Были получены соединения состава $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Cs}_3[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $\text{NaRb}_5[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения, за исключением II, были синтезированы по единой методике: к раствору ~0.05 моль/л NpO_2NO_3 , полученному растворением гидроксида нептуноила, осаждённого из запасного раствора Np(V) раствором гидроксида натрия с последующей промывкой водой, в 0.3 моль/л HNO_3 , добавляли нитрат соответствующего катиона до концентрации последнего ~0.5–1.0 моль/л и оставляли при комнатной температуре для медленной кристаллизации. Цвет всех полученных комплексов с катионами щелочных металлов охарактеризовать как светло-желтый.

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	I	II	III	IV
Формула	$H_4N_2O_{10}LiNp$	$H_4N_2O_{10}NaNp$	$H_2N_6O_{25}Cs_3Np_3$	$H_8N_{12}O_{52}NaRb_3Np_6$
<i>M</i>	435.99	452.04	1595.81	2880.52
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Тригональная	Моноклинная
Пространственная группа.	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P3</i>	<i>P2₁/n</i>
Параметры ячейки:				
<i>a</i> , Å	22.4581(8)	23.0536(5)	8.1654(1)	8.1743(2)
<i>b</i> , Å	5.8974(2)	6.0016(1)	8.1654(1)	20.6898(6)
<i>c</i> , Å	5.8124(2)	6.0159(1)	12.1520(4)	14.1987(3)
β , град	92.089(2)	91.1531(9)	90	90.083(2)
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	769.31(5); 4	832.18(3); 4	701.67(3); 1	2401.35(10); 2
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	3.764	3.608	3.777	3.984
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$, мм ⁻¹	8.792	8.177	10.851	13.408
Количество измеренных/независимых отражений	6385/1720	79480/5278	9825/1713	36630/10448
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	1542	4253	1311	7156
Количество уточняемых параметров	72	73	58	322
$R(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0304; 0.0809	0.0098; 0.0217	0.0570; 0.1662	0.0630; 0.1428
$R(F)$; $wR(F^2)$ [весь массив]	0.0327; 0.0827	0.0147; 0.0231	0.0738; 0.1821	0.1004; 0.1594
<i>GOOF</i>	1.120	1.066	1.059	1.050
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, e·Å ⁻³	8.499; -2.964	2.153; -1.841	7.833; -4.893	5.852; -10.460

Монокристаллы натриевого соединения **II** получены при очень медленном испарении при комнатной температуре водного раствора, содержащего эквимольные количества NaNO_3 и NpO_2NO_3 , (pH 6–7). Электронный спектр поглощения (ЭСП) кристаллического **II** измеряли по стандартной методике [6], приготавливая спрессованные образцы с использованием предварительно плавленого для удаления следов влаги NaCl в качестве материала матрицы. Содержание $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце составляло около 2.8 мас%. Поскольку при съёмке ЭСП кристаллических соединений важным обстоятельством является достижение максимально возможного равномерного распределения вещества по объёму таблетки, чтобы убедиться в этом, производили несколько последовательных измерений до получения воспроизводимого по интенсивности светопоглощения спектра. После каждого измерения таблетку-образец соединения **II** возвращали в агатовую ступку, тщательно растирали и заново спрессовывали образец. Параллельно регистрировали ИК спектры образца соединения **II** с целью убедиться в их идентичности и, таким образом, в отсутствии твердофазного взаимодействия исследуемого вещества с материалом матрицы. Измерение ЭСП образцов, содер-

жащих $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. Регистрацию ИК спектров осуществляли при помощи спектрометра Specord-M80.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Каппа Арех II (излучение MoK_α) при 100 К. Измерены интенсивности рефлексов в полусфере обратного пространства. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [7]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [8]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [9]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н молекул воды в структурах **I** и **II** локализованы из разностного Фурье-синтеза и уточнены с $U_{\text{H}} = 1.5U_{\text{экви}}(\text{O})$ и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H. В кристалле соединения **III** катион цезия Cs^2 и молекула воды (атом O^{1w}) размещаются в одной и той же позиции. Уточнение их позиционных и температурных параметров проводили

Таблица 2. Некоторые длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**) и $\text{Cs}_3[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**III**)^a

Соединение	I	II	III	Соединение	I	II	III
Связь	$d, \text{Å}$			Угол	$\omega, \text{град}$		
$\text{Np}^1=\text{O}^1$	1.836(2)·2	1.8442(5)·2	1.835(6)·2	$\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^{1a}$	180.0	180.0	180.0
$\text{Np}^1-\text{O}^{1b}$	2.440(2)·2	2.4673(5)·2	2.408(6)·2	$\text{O}^{1b}\text{Np}^1\text{O}^2$	65.93(9)·2	66.269(16)·2	66.7(3)·2
Np^1-O^2	2.565(3)·2	2.6017(5)·2	2.527(13)·2	$\text{O}^{1c}\text{Np}^1\text{O}^3$	66.64(8)·2	65.643(16)·2	65.2(4)·2
Np^1-O^3	2.628(3)·2	2.5847(5)·2	2.533(13)·2	$\text{O}^2\text{Np}^1\text{O}^3$	48.85(8)·2	48.997(16)·2	50.3(4)·2
N^1-O^2	1.276(4)	1.2565(7)	1.254(16)	$\text{O}^2\text{N}^1\text{O}^3$	116.1(3)	117.03(5)	117.8(17)
N^1-O^3	1.257(4)	1.2655(7)	1.257(16)	$\text{O}^2\text{N}^1\text{O}^4$	121.7(3)	121.44(5)	121(2)
N^1-O^4	1.237(4)	1.2386(7)	1.205(17)	$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^4$	122.2(3)	121.53(5)	121(2)
$\text{Np}^1 \cdots \text{Np}^{1d}$	4.1401	4.2488	4.0827	$\text{Np}^1\text{O}^1\text{Np}^{1d}$	150.72(13)	160.22(3)	148.1(3)

^a Операции симметрии: **I**: a – (3/2–x, 3/2–y, 1–z); b – (3/2–x, y–1/2, 1/2–z); c – (x, 2–y, z+1/2); d – (3/2–x, y+1/2, 1/2–z). **II**: a – (1/2–x, 3/2–y, 1–z); b – (1/2–x, y+1/2, 3/2–z); c – (x, 1–y, z–1/2); d – (1/2–x, y–1/2, 3/2–z). **III**: a – (1–x, 1–y, 1–z); b – (y, –x+y, 1–z); c – (1–y, 1+x–y, z); d – (–x+y, 1–x, z)

Таблица 3. Длины связей (d) и валентные углы (ω) в КП атомов Np структуры $\text{NaRb}_5[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**IV**)^a

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
$\text{Np}^1=\text{O}^1$	1.853(9)	$\text{Np}^2=\text{O}^3$	1.846(8)	$\text{Np}^3=\text{O}^5$	1.851(8)
$\text{Np}^1=\text{O}^2$	1.864(9)	$\text{Np}^2=\text{O}^4$	1.860(9)	$\text{Np}^3=\text{O}^6$	1.855(9)
$\text{Np}^1-\text{O}^{5a}$	2.415(8)	$\text{Np}^2-\text{O}^{1c}$	2.428(9)	$\text{Np}^3-\text{O}^{3d}$	2.409(9)
$\text{Np}^1-\text{O}^{6b}$	2.436(9)	Np^2-O^2	2.388(9)	Np^3-O^4	2.372(9)
Np^1-O^7	2.514(8)	$\text{Np}^2-\text{O}^{13}$	2.554(9)	$\text{Np}^3-\text{O}^{19}$	2.525(9)
Np^1-O^8	2.563(9)	$\text{Np}^2-\text{O}^{14}$	2.534(9)	$\text{Np}^3-\text{O}^{20}$	2.584(9)
$\text{Np}^1-\text{O}^{10}$	2.564(9)	$\text{Np}^2-\text{O}^{16}$	2.565(8)	$\text{Np}^3-\text{O}^{22}$	2.561(8)
$\text{Np}^1-\text{O}^{11}$	2.541(8)	$\text{Np}^2-\text{O}^{17}$	2.553(9)	$\text{Np}^3-\text{O}^{23}$	2.562(9)
$\text{Np}^1 \cdots \text{Np}^2$	4.0999	$\text{Np}^2 \cdots \text{Np}^3$	4.0728	$\text{Np}^3 \cdots \text{Np}^1$	4.1137(5)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
$\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^2$	178.8(4)	$\text{O}^3\text{Np}^2\text{O}^4$	178.4(4)	$\text{O}^5\text{Np}^3\text{O}^6$	177.6(4)
$\text{O}^{5a}\text{Np}^1\text{O}^8$	63.5(3)	$\text{O}^{1c}\text{Np}^2\text{O}^{13}$	66.9(3)	$\text{O}^{3d}\text{Np}^3\text{O}^{19}$	64.7(3)
$\text{O}^{5a}\text{Np}^1\text{O}^{11}$	64.6(3)	$\text{O}^{1c}\text{Np}^2\text{O}^{16}$	65.1(3)	$\text{O}^{3d}\text{Np}^3\text{O}^{22}$	63.6(3)
$\text{O}^{6b}\text{Np}^1\text{O}^7$	65.1(3)	$\text{O}^2\text{Np}^2\text{O}^{14}$	65.8(3)	$\text{O}^4\text{Np}^3\text{O}^{20}$	66.7(3)
$\text{O}^{6b}\text{Np}^1\text{O}^{10}$	67.7(3)	$\text{O}^2\text{Np}^2\text{O}^{17}$	64.5(3)	$\text{O}^4\text{Np}^3\text{O}^{23}$	66.7(3)
$\text{O}^7\text{Np}^1\text{O}^8$	50.3(2)	$\text{O}^{13}\text{Np}^2\text{O}^{14}$	49.9(3)	$\text{O}^{19}\text{Np}^3\text{O}^{20}$	49.5(3)
$\text{O}^{10}\text{Np}^1\text{O}^{11}$	49.7(2)	$\text{O}^{16}\text{Np}^2\text{O}^{17}$	49.5(2)	$\text{O}^{22}\text{Np}^3\text{O}^{23}$	49.7(3)
$\text{Np}^1\text{O}^1\text{Np}^{2b}$	147.0(5)	$\text{Np}^2\text{O}^3\text{Np}^{3a}$	148.9(5)	$\text{Np}^3\text{O}^5\text{Np}^{1d}$	148.5(5)
$\text{Np}^1\text{O}^2\text{Np}^2$	149.0(5)	$\text{Np}^2\text{O}^4\text{Np}^3$	148.2(5)	$\text{Np}^3\text{O}^6\text{Np}^{1c}$	146.7(5)

^a Операции симметрии: a – (1+x, y, z); b – (x+1/2, –y+1/2, z+1/2), c – (x–1/2, –y+1/2, z–1/2); d – (x–1, y, z).

с половинными кратностями, атомы Н у молекулы воды **III** не локализовывали. В структуре **IV** позиции атомов Н у молекулы воды O^{1w} локализованы из Фурье-синтеза, у молекулы воды O^{2w} найдены с помощью программы [10].

Кристаллы нитрата Np(V) с катионами K^+ во внешней сфере оказались сростками, что не позволило выделить подходящий для РСА кристалл. Соединение с катионами Rb^+ во внешней сфере рентгеноаморфно.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах **I–IV** приведены в табл. 2, 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депоненты CCDC 1896397–1896400.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение комплексов $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I**) и $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**).** Нитраты

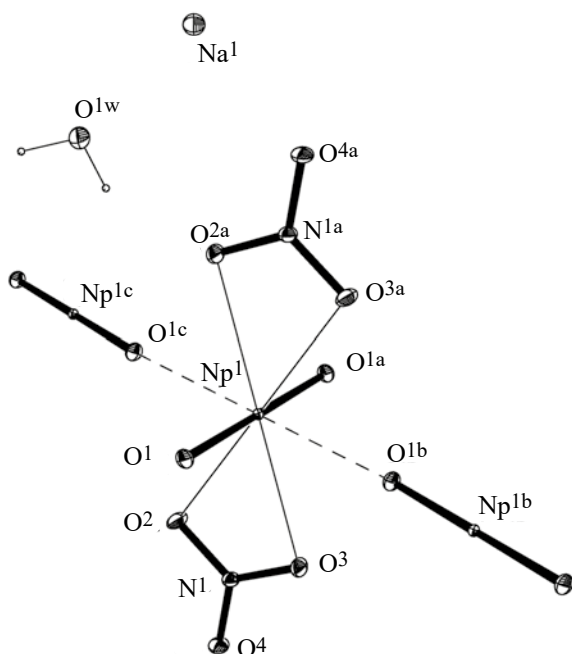


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). Эллипсоиды температурных смещений даны с вероятностью 50%. Пунктирными линиями показаны КК связи. Операции симметрии: а – $(1/2-x, 3/2-y, 1-z)$; б – $(1/2-x, 1/2+y, 3/2-z)$; с – $(x, 1-y, z-1/2)$.

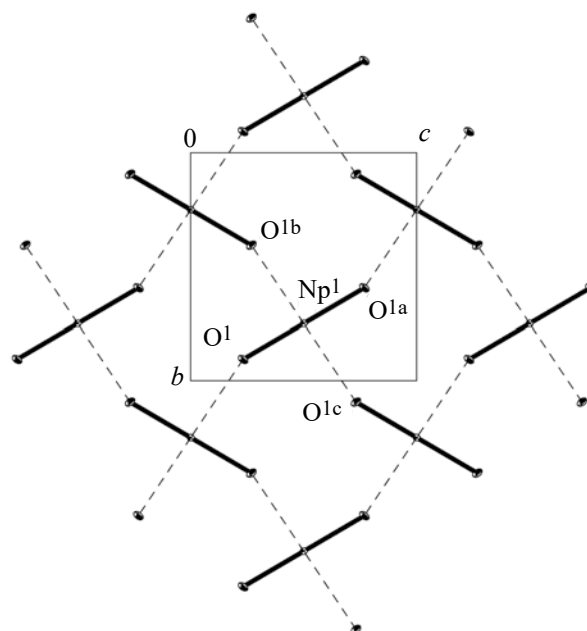


Рис. 2. Катионная сетка в структуре $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I). Проекция на плоскость (011). Пунктирными линиями показаны КК связи. Операции симметрии: а – $(3/2-x, 3/2-y, 1-z)$; б – $(3/2-x, y-1/2, 1/2-z)$; с – $(x, 2-y, 1/2+z)$.

$\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) изоструктурны, они состоят из комплексных анионов $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]^{n-}$, катионов Li^+ (или Na^+) и молекул воды.

Атомы Np в обеих структурах расположены в центрах инверсии (позиция 4с) и имеют координационное окружение в виде гексагональных бипирамид с атомами кислорода групп NpO_2 в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамид формируют атомы кислорода двух нитрат-ионов и двух соседних катионов NpO_2^+ . Координационный полиэдр (КП) атомов Np и нумерация атомов в структурах I и II показаны на рис. 1 на примере натриевого соединения. Длины связей внутри координационного окружения атомов Np представлены в табл. 2. Отклонения атомов кислорода от среднеквадратичной плоскости экваториального окружения диоксокатионов NpO_2^+ не превышают $0.184(2) \text{ \AA}$ (I), $0.1465(4) \text{ \AA}$ (II).

В структурах I и II катионы NpO_2^+ участвуют в катион-катионном (КК) взаимодействии, выступая одновременно в роли координационного центра для двух соседних диоксокатионов и бидентат-

но-мостикового лиганда, связываясь в квадратные сетки, представленные на рис. 2 на примере литиевого соединения. Подобные катионные сетки присутствуют во многих соединениях пятивалентного нептуния [11]. Бидентатно-циклические нитрат-ионы располагаются по обе стороны катионных сеток, в результате образуются анионные слои $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^{n-}$, перпендикулярные направлению $[100]$ в кристаллах I и II.

Атомы Li (I) [или Na (II)] локализуются в частных позициях на осях второго порядка, их окружение в виде искажённых октаэдров формируют атомы кислорода четырёх молекул воды [длины связей $\text{Li}-\text{O}^w$ $2.029(7)$ и $2.120(3) \text{ \AA}$; длины связей $\text{Na}-\text{O}^w$ $2.3271(7)$ и $2.3467(6) \text{ \AA}$] и двух атомов кислорода O^4 нитрат-ионов из соседних слоёв $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^{n-}$ [длины связей $\text{Li}-\text{O}_{\text{nitrate}}$ $2.378(8) \text{ \AA}$, $\text{Na}-\text{O}_{\text{nitrate}}$ $2.4360(6) \text{ \AA}$]. Полиэдры Li и Na связываются общими рёбрами $[\text{O}^{1w} \cdots \text{O}^{1w}]$ в зигзагообразные цепочки вдоль направления $[001]$, расположенные между слоями. Межатомные расстояния $\text{Li} \cdots \text{Li}$ в цепочках равны $3.039(6) \text{ \AA}$, $\text{Na} \cdots \text{Na} - 3.2269(4) \text{ \AA}$. Водородные связи с участием молекул воды и ато-

Таблица 4. Водородные связи с молекулами воды в структурах **I** и **II**

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град	Операция симметрии для A
Li[NpO ₂ (NO ₃) ₂] ₂ ·2H ₂ O (I)					
O ^{1w} –H ¹ ...O ²	0.843(19)	1.98(3)	2.770(4)	155(6)	1/2–x, 3/2+y, 3/2–z
O ^{1w} –H ² ...O ⁴	0.850(19)	2.42(6)	2.982(4)	124(5)	
Na[NpO ₂ (NO ₃) ₂] ₂ ·2H ₂ O (II)					
O ^{1w} –H ¹ ...O ³	0.854(16)	2.039(17)	2.8142(8)	151(2)	1/2–x, 3/2+y, 1–z
O ^{1w} –H ² ...O ⁴	0.843(16)	2.038(17)	2.8620(8)	165(3)	1/2–x, 1/2+y, 1–z

мов кислорода нитрат-ионов (табл. 4) связывают цепочки из КП атомов Li (или Na) и анионные слои [NpO₂(NO₃)₂]_n^{n–}.

Следует отметить, что в структурах **I**, **II** водородное взаимодействие типа O^w–H...O заметно влияет на длины связей N–O в анионах NO₃[–] и длины связей Np–O_{nit} в КП атомов Np. Например, в структуре **I** Н-связи образуются между молекулами воды гидратной оболочки катионов Li⁺ и нитрат-ионами. В анионе NO₃[–] имеет место заметное различие в длинах связей N¹–O² и N¹–O³ (табл. 2), атом O² как акцептор протона участвует в прочном водородном связывании (табл. 4). Внутри КП атома Np¹ длина связи Np¹–O² заметно короче связи Np¹–O³. Иными словами, для атома кислорода O² ослабление ковалентной связи с атомом азота сопровождается упрочнением координационной связи с атомом нептуния.

Строение комплексов Cs₃[NpO₂(NO₃)₂]₃·H₂O (III**), NaRb₅[NpO₂(NO₃)₂]₆·4H₂O (**IV**).** В структурах **III**, **IV** катионы NpO₂⁺ также участвуют в КК взаимодействии и связываются КК связями в плоские тригонально-гексагональные сетки (рис. 3).

Координационное окружение атома Np в структуре **III** такое же, как в структуре **I** (рис. 1, табл. 2). Отклонение атомов кислорода от экваториальной плоскости гексагональной бипирамиды атома Np не превышает 0.102(7) Å. Межатомное расстояние Np...Np в тригонально-гексагональной катионной сетке структуры **III** меньше, чем в квадратной сетке структур **I** и **II** (табл. 2). Бидентатно-циклические нитрат-ионы располагаются по обе стороны плоской катионной сетки, образуя анионные слои [NpO₂(NO₃)₂]_n^{n–}, параллельные плоскости (110) в кристалле, катионы Cs⁺ располагаются в каналах вдоль оси *c*.

В структуре **III** локализованы два независимых катиона Cs⁺. Оба атома щелочного металла находятся на осях третьего порядка, атом Cs¹ в пози-

ции 2с, атом Cs² в позиции 2d. Атом Cs¹ локализуется в гексагональном канале, и его окружение формируют атомы кислорода одного анионного слоя. Атом Cs² локализуется между анионными слоями, его координационное окружение в виде тригональной призмы формируют по три концевых атома нитрат-ионов из соседних слоёв, длины связей Cs²–O⁴ равны 3.04(2) Å. Как отмечалось выше, в кристалле этот катион Cs⁺ делит позицию с молекулой воды, следовательно, она разупорядочена относительно оси 3. Молекула воды образует слабые водородные связи типа O^{1w}–H...O⁴.

Был проведён сравнительный анализ координационного окружения катионов Cs⁺ в структуре с использованием программы TOPOS [12]. Анализ подтвердил КЧ 6 для атома Cs², вклад этих взаимодействий составляет ~100%. Для Cs¹ вклад контактов с атомами O² и O³ составляет ~59%. На расстоянии 3.853(9) Å имеются шесть контактов с атомом кислорода O¹, которые дают вклад ~22%. Ещё ~16% дают вклады шести контактов с атомами кислорода O⁴ на расстояниях 4.43(3) Å, причём

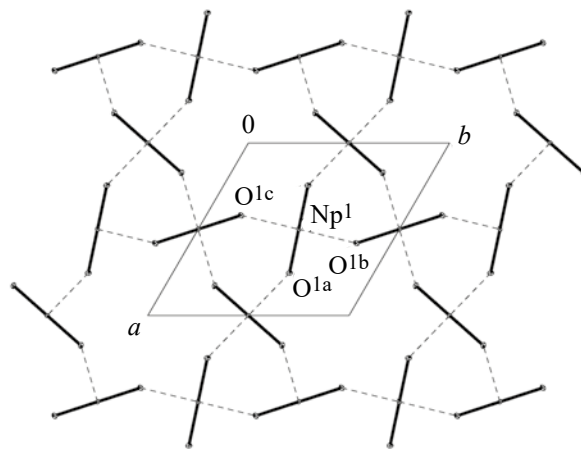


Рис. 3. Катионная сетка в структуре Cs₃[NpO₂(NO₃)₂]₃·H₂O (**III**). Проекция на плоскость (110). Пунктирными линиями показаны КК связи. Операции симметрии: а – (1–x, 1–y, 1–z); b – (1–y, 1+x–y, z); с – (y, –x+y, 1–z).

атомы O⁴ являются непрямыми соседями атома Cs¹.

Структура **IV** состоит из комплексных анионов $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]^-$, катионов Rb⁺, Na⁺ и молекул воды. Присутствие Na⁺ в составе комплекса, по всей видимости, связано с недостаточно полным удалением гидроксида натрия из осадка гидроксида нептуноила путём промывки водой в данном конкретном случае.

Три кристаллографически независимых атома нептуния имеют координационное окружение в виде гексагональных бипирамид с двумя бидентатно-циклическими нитрат-ионами и двумя группами NpO₂ в экваториальной плоскости. На рис. 4 представлено окружение атомов Np¹, Np² и Np³ и нумерация атомов структуре, в табл. 3 приведены длины связей в КП атомов нептуния. Максимальное отклонение атомов кислорода от среднеквадратичной плоскости экватора составляет ±0.188(6), ±0.235(6), ±0.158(6) Å для полиэдров Np¹, Np², Np³ соответственно.

Шесть кристаллографически независимых бидентатно-циклических анионов NO₃⁻ характеризуются такими же, как и в других соединениях, геометрическими характеристиками. Средняя для шести анионов длина связей N–O с координационно связанными атомами кислорода равна 1.265(14) Å, для концевых атомов кислорода средняя длина связей равна 1.227(14) Å. Бидентатные анионы, располагаясь по обе стороны тригонально-гексагональной катионной сетки, образуют анионные слои $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^-$.

В структуре **IV** присутствуют три кристаллографически независимых катиона Rb⁺. Атом Rb¹ локализуется в центре симметрии в позиции 2c, атомы Rb² и Rb³ – в общем положении. В целом это даёт 5 атомов рубидия на одну формульную единицу. Координационное окружение атома Rb¹ – 12-вершинник, длины связей внутри полиэдра лежат в пределах 2.981(10)–3.424(10) Å (среднее значение 3.137 Å). КП атома Rb² – 14-вершинник, длины связей лежат в пределах 2.931(10)–3.617(10) Å (среднее значение 3.283 Å). КП атома Rb³ – 9-вершинник, длины связей изменяются от 2.812(9) до 3.774(9) Å (среднее значение 3.145 Å).

Недостаток положительного заряда компенсируется включением в структуру **IV** маленького катиона Na⁺. Атом Na¹ локализуется в центре симме-

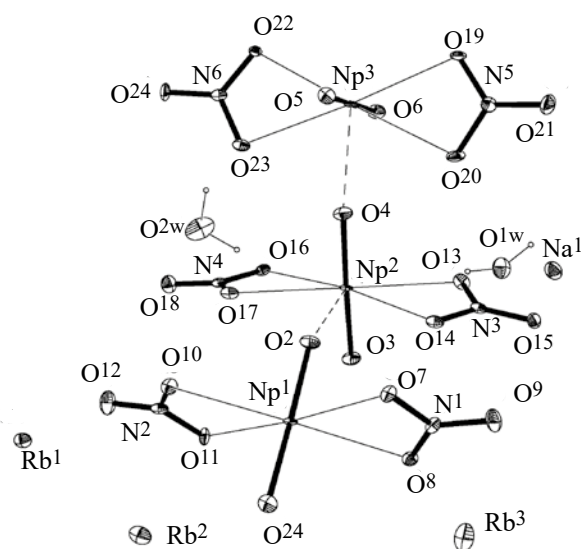


Рис. 4. Фрагмент структуры $\text{NaRb}_5[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**IV**). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 30% вероятностью. Пунктирными линиями показаны КК связи.

три в позиции 2d, его кислородное окружение в виде искажённого октаэдра формируют концевые атомы кислорода нитрат-ионов O¹⁸, O²⁴ и молекулы воды O^{1w}. Длины связей внутри КП атома Na¹ лежат в пределах 2.383(9)–2.482(10) Å (среднее значение 2.446 Å).

Катионы Na⁺ и Rb⁺ в кристалле соединения **IV** образуют катионные прослойки между анионными слоями $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^-$. Две кристаллографически независимые молекулы воды включены в координационное окружение катионов Na⁺ и Rb⁺ и являются донорами протонов в очень слабом водородном связывании, в котором контакты O^w...O превышают 3 Å. Анализ свободного пространства в кристалле показал, что в структуре **IV** нет места для размещения дополнительных молекул воды.

КК взаимодействие в нитратах Np(V). Распределение электронной плотности в структуре $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). Взаимная координация катионов NpO₂⁺ весьма часто наблюдается в структурах нитратов пентавалентного нептуния разного состава. Например, в нитрате состава $[(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1] КК взаимодействие приводит к образованию бесконечных лент, содержащих два типа катионов NpO₂⁺. Катионы первого типа являются бидентатными лигандами с пентагонально-бипирамидальным кислородным окружением, второго типа – моно-

дентатными лигандами с гексагонально-бипирамидальным окружением. В кристалле соединения $[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{NO}_3)]$ [2] образуются зигзагообразные цепочки, в которых катионы NpO_2^+ являются монодентатными лигандами с пентагонально-бипирамидальным кислородным окружением. В кристалле $\text{Cs}_4[(\text{NpO}_2)_2\text{Cl}_4\text{NpO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ [3] один из двух независимых катионов NpO_2^+ является бидентатным лигандом с пентагонально-бипирамидальным кислородным окружением, он скрепляет анионные цепочки состава $[(\text{NpO}_2)_2\text{Cl}_4]_n^{2n-}$ в анионные слои. Нитрат-ион входит в координационное окружение катиона, образующего КК связи. Отметим, что КК взаимодействие наблюдается и в смешанно-элементном Th(IV)/Np(V) нитрате $[\text{H}_3\text{O}][\text{Th}_2(\text{NpO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NO}_3)_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5].

Ранее исследовалось строение нитрата пятивалентного нептуния с лантаном состава $\text{La}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4], в структуре которого впервые были найдены тригонально-гексагональные катионные сетки. Длины связей в гексагональной бипирамиде атома Np равны: $\text{Np}=\text{O}$ 1.852(4) Å, $\text{Np}-\text{O}_{\text{yl}}$ 2.417(4) Å, $\text{Np}-\text{O}_{\text{nit}}$ 2.548(6) Å. Межатомное расстояние $\text{Np} \cdots \text{Np}$ равно 4.199 Å, угол $\text{Np}-\text{O}-\text{Np}$ 149.3(2)°. Все эти параметры близки к найденным в структурах III, IV. Особенностью строения $\text{La}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является то, что катионы La^{3+} , расположенные между анионными слоями $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^{2n-}$, окружены на расстоянии 2.45(4) Å шестью разупорядоченными по двум позициям молекулами воды. Концевые атомы кислорода бидентатных нитрат-ионов из окружения атома нептуния в координации с атомом La не участвуют.

Из вышеизложенного ясно, что КК взаимодействие играет важную роль в образовании кристаллов нитратов пятивалентного нептуния, в некоторых соединениях оно является основным структурообразующим фактором. Например, в нитрате $(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ благодаря КК взаимодействию образуются электронейтральные ленты состава $[\text{Np}^1\text{O}_2\text{Np}^2\text{O}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, которые связываются в кристалле Н-связями. В нитрате $\text{La}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ анионные слои $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^{2n-}$ связываются в кристаллическую упаковку благодаря электростатическому взаимодействию с высокозарядными катионами La^{3+} , расположенными в межслоевом пространстве. В смешанно-элементном Th(IV)/Np(V) нитрате мож-

но выделить слои $[\text{Th}_2(\text{NpO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NO}_3)_{12}]_n^{n-}$, в которых осуществляется два типа катионных связей: $\text{NpO}_2^+ \cdots \text{Th}^{4+}$ и $\text{NpO}_2^+ \cdots \text{NpO}_2^+$, и КК взаимодействие также является основным структурообразующим фактором. Трёхмерная сетка Н-связей дополнительно стабилизирует кристаллическую упаковку этого соединения, ионы оксония H_3O^+ и молекулы воды являются донорами протонов в водородном связывании.

Исходя из корреляции длина связи–прочность связи, можно сделать вывод, что катион-катионные связи в данных соединениях прочнее, чем координационные связи между атомом Np и атомами O нитрат-ионов. Высокое качество монокристалла натриевого нитрата II позволило провести прецизионный рентгенодифракционный эксперимент ($2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$) и впервые для пятивалентного нептуния провести рентгенодифракционные исследования распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$.

Для аналитического представления $\rho(\mathbf{r})$ с учётом её асферичности нами использовалась мультипольная модель Хансена–Коппенса, в рамках которой электронная плотность каждого атома представляется в виде суммы сферически симметричных хартри-фоковских остовных и валентных плотностей электронов, а также асферических гармоник, описывающих деформацию валентной оболочки при образовании атомами химической связи:

$$\rho^{\text{at}} = P_{\text{core}}\rho_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \kappa^3 P_{\text{val}}\rho_{\text{val}}(\kappa'\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa'' R_{kl}(\kappa''\mathbf{r}) \sum_{m=-l_{\text{max}}}^{+l_{\text{max}}} P_{lm} Y_m^l(\theta, \phi),$$

где P_{core} , P_{val} , P_{lm} – уточняемые методом наименьших квадратов коэффициенты заселенностей мультиполей. Полное число электронов, связанных с одним атомом, равно $P_{\text{core}} + P_{\text{val}} + P_{lm}$, (члены с $l \neq 0$ при интегрировании по всему пространству становятся равными нулю). Функции ρ_{core} и ρ_{val} строятся из хартри-фоковских атомных орбиталей, а в качестве радиальных выбраны слейтеровские функции. В мультипольной модели уточняются параметры расширения-сжатия валентной оболочки (κ') и мультиполей (κ''), заселенности валентной оболочки и мультипольные заселенности, а также тепловые и позиционные параметры. Характер химической связи в данном соединении исследовали в рамках топологической теории Р. Ф. Бейдера «Атомы в молекуле» [13]. Для оценки энергии

взаимодействий, образованных атомом металла, была использована эмпирическая корреляция Эспинозы–Лекомта [14].

Анализ критических точек показал, что контакт $Np^{1-}O^{1A}$ отвечает связывающему взаимодействию (рис. 5). Энергии взаимодействия $Np^{1-}O^{1A}$, согласно корреляции Эспинозы–Лекомта, составила 17.2 ккал/моль. Энергия связи с нитратом равна 14.2 ккал/моль, что подтверждает данные корреляций длина связи–прочность связи.

ЭСП и ИК спектр кристаллического комплекса $Na[NpO_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (II). К особенностям ЭСП (рис. 6) следует отнести весьма незначительную величину максимальной оптической плотности в диапазоне длин волн 950–1050 нм, несмотря на высокое содержание исследуемого вещества в спрессованной таблетке. Оно заметно превышало нормальные для таких измерений значения, поскольку обычно для подобных измерений достаточным оказывается 0.5–1.5 % исследуемого вещества от массы материала матрицы и при этом молярный коэффициент погашения находится на уровне его значений для растворов пятивалентного нептуния, т.е. составляет 380–400 л/(моль·см). Рассчитанный молярный коэффициент экстинкции в случае исследуемых кристаллов оказался менее 50 л/(моль·см). Фактически можно констатировать ослабление характерной для нептуноил-иона NpO_2^+ $f-f$ -полосы поглощения в области 980 нм почти на порядок. Обычно наблюдаемая в ЭСП иона нептуноила сателлитная полоса поглощения меньшей интенсивности в области

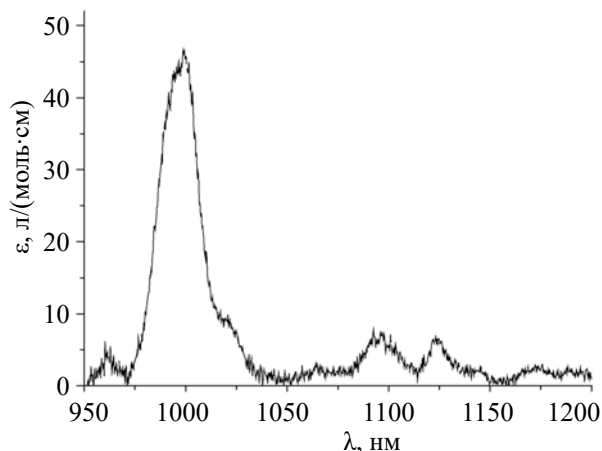


Рис. 6. ЭСП кристаллического $Na[NpO_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (II) (4.43 мг/155 мг NaCl плавл.)

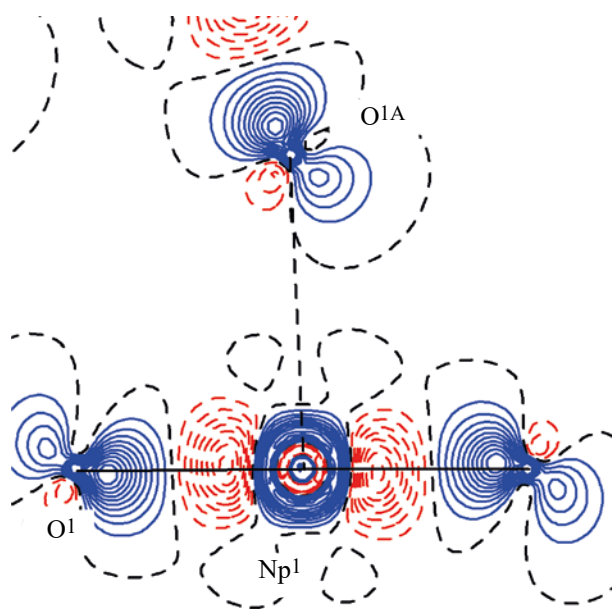


Рис. 5. Сечение деформационной электронной плотности в области КК взаимодействия $Np^{1-}O^{1A}$ в структуре $Na[NpO_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (II).

1030 в спектре II также сильно ослаблена и проявляется в виде плеча невысокой интенсивности. К настоящему времени известно, что наиболее часто встречающимся координационным окружением нептуния(V) в кристаллах (и растворах) считается пентагонально-бипирамидальное кислородное окружение, хотя известны и исключения из этого правила [11]. Как видно из приведенных выше описаний новых и исследованных ранее структур нитратных соединений $Np(V)$, в них часто наблюдается гексагональное кислородное окружение

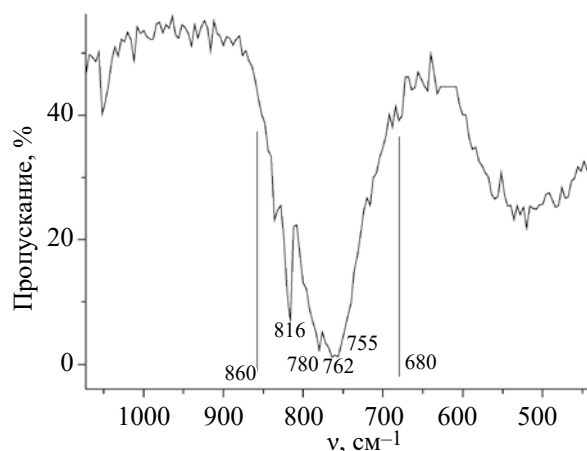


Рис. 7. Фрагмент ИК спектра кристаллического $Na[NpO_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ (II) (NaCl плавл.).

катиона NpO_2^+ . Очевидно, что особенность кристаллического строения натриевого комплекса **II** как раз и относится к таким исключениям, где координационное окружение центрального атома нептуния близко к centrosymmetricному и где из-за выполнения правила Лапорта оказываются запрещенными $f-f$ -переходы и, как следствие, в ЭСП не проявляются характерные узкие полосы поглощения.

Необходимо добавить также, что косвенным указанием на такую особенность кристаллического строения соединения **II** можно считать и цвет самих его кристаллов: вместо обычно характерного для кристаллических соединений пятивалентного нептуния насыщенного зеленого эти кристаллы были окрашены в светло-серый цвет со слабым зеленоватым оттенком.

Был измерен ИК спектр соединения **II** (рис. 7). Максимум полосы антисимметричных валентных колебаний диоксокатиона нептуноила смещен в область низких значений волновых чисел, что, как правило, проявляется при сильном комплексобразовании или при КК взаимодействии нептуноильных групп. Обращает на себя внимание существенное расщепление полосы антисимметричных валентных колебаний диоксокатионов. Объяснением этому, очевидно, служит как раз обнаруженная в ходе рентгеноструктурного исследования кристаллов $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сетчатая система КК связей в структуре соединения.

Таким образом, исследовано строение нитратных комплексов пятивалентного нептуния с щелочными катионами во внешней сфере. В комплексах с катионами щелочных металлов (**I–IV**) осуществляется КК взаимодействие ионов NpO_2^+ , приводящее к образованию квадратных (**I, II**) или тригонально-гексагональных (**III, IV**) катионных сеток. Размер внешнесферного однозарядного катиона определяет вид катионной сетки. Большие полости в структуре с тригонально-гексагональными катионными сетками непригодны для маленьких катионов щелочных металлов. Как уже упоминалось выше, пригодные для структурных исследований нитраты пятивалентного нептуния с катионами K^+ и Rb^+ во внешней сфере выделить не удалось. Не удалось также сделать рентгенофазовый анализ калиевого нитрата нептуноила, чтобы подтвердить принадлежность данного сое-

динения к той или иной группе КК сеток. Впервые для соединений Np проведено прецизионное рентгенодифракционное исследование распределения электронной плотности, позволившее оценить энергию КК взаимодействия в кристалле. Для соединения **II** измерены оптические и ИК спектры, отражающие centrosymmetricное строение координационного окружения центрального атома и систему КК связей в структуре.

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118040590105-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Крот Н.Н. и др. // ЖНХ. 1994. Т. 39, N 3. С. 179.
2. Андреев Г.Б., Буданцева Н.А., Антипин М.Ю., Крот Н.Н. // Координац. химия. 2002. Т. 28, N 11. С. 465.
3. Томилин С.В., Волков Ю.Ф., Мелкая Р.Ф. и др. // Радиохимия. 1986. Т. 28, N 3. С. 304.
4. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Крот Н.Н. // Радиохимия. 2005. Т. 47, N 6. С. 504.
5. Чарушникова И.А., Крот Н.Н. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 4. С. 324.
6. Бессонов А.А., Буданцева Н.А., Федосеев А.М., Афонасьева Т.В., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1990. Т. 32, N 5. С. 24.
7. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112.
9. Sheldrick, G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
10. Nardelli M. // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 21, N 3. P. 563.
11. Крот Н.Н., Григорьев М.С. // Успехи химии. 2004. Т. 73, N 1. С. 94.
12. Blatov V.A. // IUCr CompComm Newsllett. 2006. N 7. P. 4.
13. Bader R.F.W. // Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford University Press, USA, 1994.
14. Espinosa E., Alkorta I., Rozas I., Elguero J., Molins E. // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 336. P. 457.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ Np(VI) ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРЕ HClO₄

© 2020 г. В. П. Шилов*, А. М. Федосеев

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 10.01.2019, принята к публикации 24.01.2019

Спектроскопическим методом изучена стехиометрия реакции Np(VI) с гексаметилендиаминтетрауксусной кислотой (ГМДТУК, H₄hmdta) в растворе 0.05 моль/л HClO₄. При избытке Np(VI) 1 моль комплексона восстанавливает около 4 моль Np(VI) до Np(V). В растворах 0.1–1.0 моль/л HClO₄ (ионную силу, равную 1.0, поддерживали с помощью LiClO₄), содержащих 2–20 ммоль/л ГМДТУК, при 35–55°C нептуний(VI) с концентрацией 0.3–3.0 моль/л убывает по закону скорости первого порядка до момента, когда остается менее 20% Np(VI). Начальная скорость реакции имеет первый порядок по [ГМДТУК] и порядок –2 по [H⁺]. Активированный комплекс образуется с потерей 2 ионов H⁺. Энергия активации равна 102±7 кДж/моль.

Ключевые слова: нептуний(VI), гексаметилендиаминтетрауксусная кислота, восстановление, кинетика

DOI: 10.31857/S0033831120020033

При систематическом исследовании устойчивости Np(VI) в растворах комплексонов внимание уделялось и влиянию числа атомов азота, и количеству карбоксилатных групп в молекуле комплексона, и строению углеродной цепочки между атомами азота. В данной работе изучено поведение аналога ЭДТА, т.е. комплексона, у которого углеродная цепочка из шести метиленовых групп заменила этиленовую группу в молекуле ЭДТА. Молекула гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты (ГМДТУК) по растворимости в воде и кислых средах, а также по величине констант диссоциации отличается от молекулы ЭДТА. Предсказать восстановительную способность ГМДТУК по сравнению с ЭДТА затруднительно. Решить эту задачу можно только опытным путём.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах применяли препарат ²³⁷Np. Очистку нептуния и приготовление запасного раствора Np(VI) и его стандартизацию осуществляли по методике, приведенной в работе [1]. Гексаметилендиаминтетрауксусную кислоту квалификации ч. (содержание основного вещества не менее 99%) использовали без дополнительной

очистки. Навеску ГМДТУК смешивали с раствором LiOH в мольном отношении 1 : 2. Раствор Li₂H₂hmdta количественно переносили в мерную колбу. Применяли HClO₄ х.ч. и LiClO₄ ч. Перхлорат лития перекристаллизовывали из бидистиллята и сушили на воздухе. Все растворы готовили на бидистилляте и стандартизовали по известным методикам.

При изучении стехиометрии реакции в кварцевую кювету (*l* = 1 см) с раствором Np(VI) в HClO₄ вносили аликвоту раствора Li₂H₂hmdta и периодически регистрировали оптическое поглощение при 981 нм, где находится максимум главной полосы абсорбции Np(V), с помощью спектрофотометра Shimadzu PC 3100 (Япония) или СФ-46 ЛОМО (Россия). При кинетических исследованиях к раствору HClO₄ + H₄hmdta в термостатированной кювете добавляли аликвоту раствора Np(VI) и следили за увеличением концентрации Np(V). Каждый опыт выполняли 2–3 раза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стехиометрию реакции Np(VI) + H₄hmdta изучали в 0.01 моль/л HClO₄ при 23°C и в 0.05 моль/л

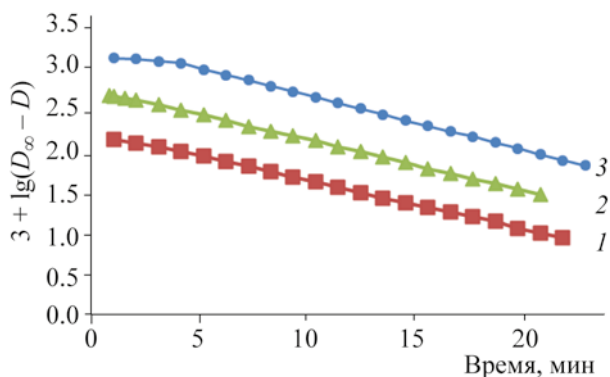
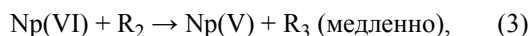
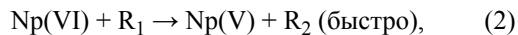
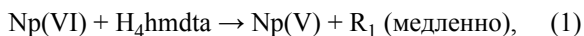


Рис. 1. Кинетические кривые восстановления Np(VI) молекулами H₄hmdta при 45°C. 0.25 моль/л HClO₄, 0.75 моль/л LiClO₄, 10 ммоль/л H₄hmdta. [Np(V)], ммоль/л: (1) 0.3, (2) 1.0, (3) 3.0

HClO₄ при 45°C. Начальные концентрации Np(VI) и H₄hmdta были 3 и 0.5 ммоль/л соответственно. Концентрацию Np(V) рассчитывали, используя молярный коэффициент погашения Np(V), равный 403 л·моль⁻¹·см⁻¹. При комнатной температуре за 70 ч образовалось 1.58 ммоль/л Np(V), при 45°C за 8.7 ч накопилось 1.9 ммоль/л Np(V), т.е. Δ[Np(V)]/Δ[H₄hmdta] близко к 4. Ниже приводится пример одного из опытов.

Время, ч	0.014	0.033	0.211	4.17	8.67
[Np(V)], моль/л	0.54	0.82	1.44	1.70	1.90

По-видимому, реакция между Np(VI) и H₄hmdta протекает с высокой скоростью, так как уже через 2 мин стехиометрический коэффициент достиг 1.6. Дальнейшее накопление Np(V) вызвано медленной реакцией Np(VI) с продуктами разложения ГМДТУК. Полученные данные позволяют сделать вывод, что в растворах, содержащих HClO₄ и H₄hmdta, протекают реакции



Кинетику реакции Np(VI) + H₄hmdta исследовали в растворах 0.1–1.0 моль/л HClO₄ при ионной силе I = 1.0 моль/л, которую поддерживали добавлением LiClO₄. На рис. 1 приведены кинетические зависимости в координатах время–lg(D_∞ – D) для

Влияние условий на бимолекулярную константу скорости реакции Np(VI) + H₄hmdta. I = 1.0 моль/л, [H₄hmdta] = 3–10 ммоль/л, [Np(VI)] = 1 ммоль/л

T, °C	[HClO ₄], моль/л	k, л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
45.0	0.10	1.520
	0.25	0.190
	0.50	0.050
	1.00	0.012
35.0	0.25	0.060
40.0	0.25	0.120
49.5	0.25	0.38
55.0	0.25	0.68

растворов 0.25 моль/л HClO₄ + 0.75 моль/л LiClO₄, содержащих 10 ммоль/л H₄hmdta и 0.3, 1.0 и 3.0 ммоль/л Np(VI), при 45°C.

[H ₄ hmdta], ммоль/л	2	3	5	10	20
k' × 10 ⁴ , с ⁻¹	3.60	4.80	9.50	19	40
k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	0.18	0.16	0.19	0.19	0.20

Кинетические зависимости прямолинейны до момента, когда прореагировало половина или более Np(VI).

Прямолинейность начальных участков кинетических кривых в полулогарифмических координатах свидетельствует о первом порядке реакции по Np(VI). Скорость реакции описывается уравнением:

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k'[\text{Np(VI)}] = k'([\text{Np(V)}]_{\infty} - [\text{Np(V)}]), \quad (5)$$

где k' – константа скорости первого порядка. В интегральной форме после замены [Np(V)] на пропорциональную концентрации величину D уравнение (5) переходит в уравнение (6)

$$2.3 \lg(D_{\infty} - D) = -k't + \text{const}. \quad (6)$$

Константа скорости первого порядка увеличивается с ростом концентрации H₄hmdta. Это видно на примере растворов 0.25 моль/л HClO₄ и 0.75 моль/л LiClO₄, содержащих 1 ммоль/л Np(VI) и 2–20 ммоль/л H₄hmdta, при 45°C.

Бимолекулярная константа скорости k = k'/[H₄hmdta] в изученном диапазоне концентраций H₄hmdta остается практически постоянной, что свидетельствует о первом порядке по восстанови-

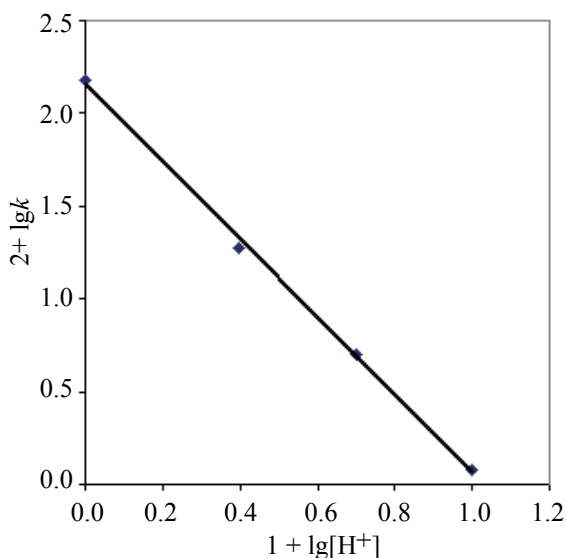


Рис. 2. Влияние концентрации ионов H^+ на константу скорости восстановления Np(VI) молекулами H_4hmdta в растворе с ионной силой 1.0 при $45^\circ C$.

телю. В таблице даны значения k , полученные в разных условиях.

Из представленных в таблице величин следует, что с ростом концентрации хлорной кислоты скорость восстановления Np(VI) резко снижается. На рис. 2 приведена зависимость k от $[H^+]$ в логарифмических координатах. При $45^\circ C$ экспериментальные точки лежат на прямой с угловым коэффициентом -2.0 , поэтому можно сделать вывод, что восстановление протекает через образование активированного комплекса с отщеплением двух протонов, но не исключено, что протоны отделяются в равновесных реакциях до возникновения активированного комплекса.

Изменение ионной силы влияет на скорость реакции Np(VI) + H_4hmdta . В растворе 0.1 моль/л $HClO_4$ $k = 3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а в растворе 0.1 моль/л $HClO_4 + 0.9 \text{ моль/л } LiClO_4$ $k = 1.52 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Уменьшение скорости реакции с ростом ионной силы характерно для взаимодействия противоположно заряженных частиц.

В растворах существуют равновесия

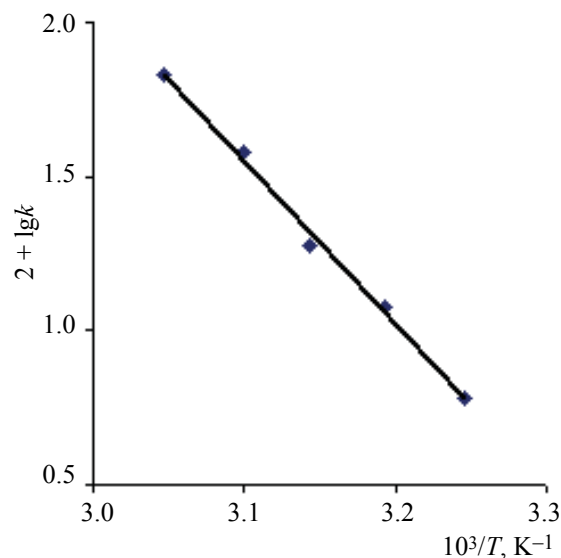
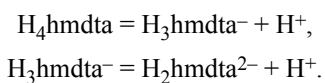
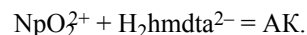


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости восстановления Np(VI) от обратной температуры в растворах 0.25 моль/л $HClO_4 + 0.75 \text{ моль/л } LiClO_4$.

Активированный комплекс (АК) образуется по реакции



Далее в активированном комплексе происходит перенос заряда



Радикал R_1 быстро реагирует с Np(VI), но не исключено, что радикал активирует молекулу или ион восстановителя.

На рис. 3 представлена температурная зависимость k в координатах Аррениуса. Найденная по этой зависимости энергия активации составляет $102 \pm 7 \text{ кДж/моль}$.

Сравнение кинетических закономерностей реакций Np(VI) с H_4edta и с H_4hmdta показывает, что в одинаковых условиях константы скорости существенно отличаются, также различны механизмы реакций с их участием.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, №3. С. 218–220.

ОСОБЕННОСТИ ПЕРОКСИДНОГО ОСАЖДЕНИЯ УРАНА ИЗ КИСЛЫХ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ

© 2020 г. А. С. Корнилов, Е. В. Питеркина, К. О. Щербакова*,
А. О. Макаров, О. С. Дмитриева

АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов»,
Ульяновская обл., Димитровград, Западное шоссе д. 9, 433510
*e-mail: niiar@niiar.ru

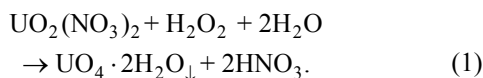
Получено 05.03.2019, после доработки 11.09.2019, принята к публикации 18.09.2019

Исследовано влияние кислотности, концентраций пероксида водорода и этанола на степень осаждения пероксида урана в растворах различного состава. Проведена экспериментальная проверка эффективности пероксидной очистки урана от РЗЭ и стронция. В качестве представителя РЗЭ использовался радионуклид ^{152}Eu , поведение Sr изучалось на его аналоге ^{133}Ba .

Ключевые слова: осаждение урана, пероксид водорода, пероксид урана

DOI: 10.31857/S0033831120020045

Выделение урана из растворов и очистку его от мешающих элементов можно осуществлять осаждением труднорастворимых соединений урана(IV) и уранила, экстрагированием соединений урана органическими растворителями либо комбинацией нескольких методов. Выбор метода отделения урана зависит от таких факторов, как заданная степень отделения, количество присутствующего урана, природа и количество сопутствующих элементов и примесей. Осадительный метод применяется в основном для концентрирования очищенных от продуктов деления (ПД) урана, как основной метод очистки его можно применять для переработки ОЯТ с небольшой степенью выгорания. В настоящее время в промышленной практике широко используется пероксидный аффинаж урана, который основан на селективном выделении из азотнокислого раствора малорастворимого пероксида урана $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Осаждение пероксида урана как метод очистки, используется в основном при подготовке урана к производству. В технологии регенерации облучен-

ного урана осаждение пероксида урана используется главным образом как метод концентрирования очищенного урана [1].

Данные, полученные при осаждении пероксида урана при подготовке урана к производству, относятся к очистке от весовых количеств примесей, и коэффициенты очистки урана от редкоземельных элементов (РЗЭ) достаточно высокие [1, 2]. При переработке ОЯТ с небольшой степенью выгорания массовое содержание ПД, в частности РЗЭ, находится на уровне индикаторных количеств и коэффициенты очистки существенно меньше. В литературе практически отсутствуют данные по очистке урана от ПД, известно лишь, что более низкие значения pH осаждения обеспечивают значительно лучшее отделение урана от большинства примесей (в частности РЗЭ), однако, при этом снижается степень осаждения урана [3]. Вероятно, степень осаждения урана в кислой среде можно существенно повысить, проводя процесс в водно-спиртовых растворах при повышенных концентрациях пероксида водорода (ПВ).

Целью настоящей работы является изучение поведения продуктов деления и урана в кислых и водно-спиртовых растворах, определение зависи-

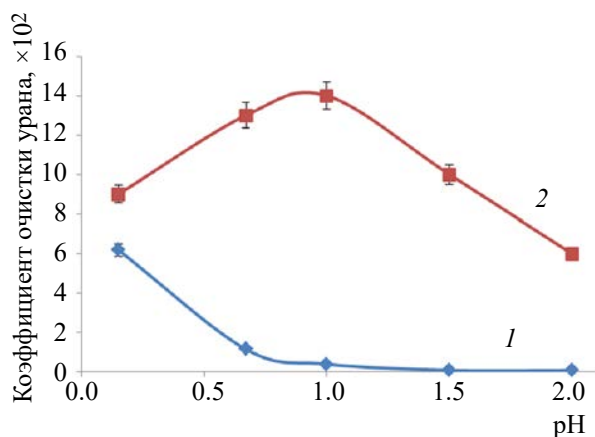


Рис. 1. Зависимость коэффициентов очистки урана от (1) ^{152}Eu и (2) ^{133}Ba от pH в водных растворах.

мости степени осаждения пероксида урана от состава раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах по изучению влияния кислотности на степень осаждения использовали растворы урана с концентрацией 23.8 г/л (0.1 моль/л) с введением индикаторных количеств ^{152}Eu и ^{133}Ba ($\sim 10^5$ Бк) и добавления 5-кратного избытка ПВ по отношению к урану с корректировкой pH раствора до следующих значений: 0.1, 0.7, 1.2.

Для измерения pH растворов использовали pH-метр 150М, стеклянные электроды Ni 1131В. Перед измерениями pH-метр калибровали при помощи стандартных буферных растворов с pH 4.01–9.21. Растворы перемешивали и выдерживали в течение 24 ч.

Осадок пероксида урана промывали несколько раз ПВ и растворяли в 2 моль/л Na_2CO_3 . Для определения объемной активности гамма-излучающих радионуклидов (^{152}Eu и ^{133}Ba) использовали гамма-спектрометр SBS-50 с полупроводниковым Ge–Li-детектором типа ДГДК 150. Источники для измерения представляли собой растворы объемом 1.00 мл в стеклянных пробирках диаметром 12 мм. Содержание урана определяли спектрофотометрическим методом с применением арсеназо III. Измерения проводили с использованием сканирующего спектрофотометра Cary 5000.

При изучении осаждения пероксида урана из водно-спиртовой среды использовали растворы урана с концентрацией 23.8 г/л (0.1 моль/л) с

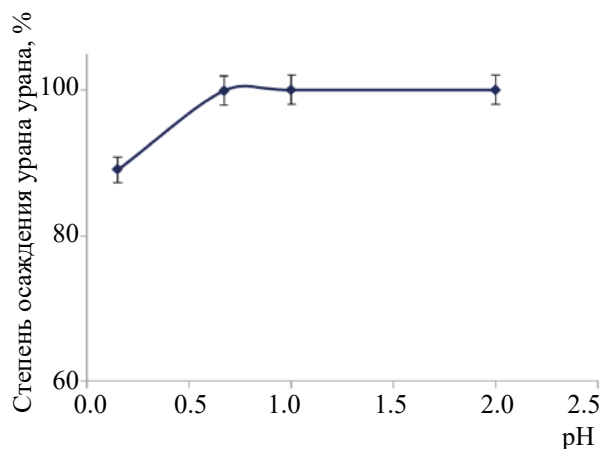


Рис. 2. Зависимость степени осаждения урана от pH. ($[U]_{\text{исх}} = 0.1$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.2$ моль/л).

введением 5-кратного избытка ПВ по отношению к урану и варьировали концентрацию этанола. Содержание урана определяли спектрофотометрическим методом с применением арсеназо III.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость степени осаждения пероксида урана от кислотности и концентрации пероксида водорода. Полнота осаждения урана определяется кислотностью раствора, избыточной концентрацией пероксида водорода и концентрацией урана в исходном растворе. Обычно проводят осаждение при pH 1.5–3 при не более чем двукратном избытке пероксида водорода [1, 2]. Так как основными примесями урансодержащих отходов, полученных при переработке урана с малой степенью выгорания, являются РЗЭ (Ce, Eu) и Sr [4], эксперименты проводили на ^{152}Eu и ^{133}Ba . На рис. 1, 2 представлена зависимость коэффициентов очистки урана от Eu и Ba и степени осаждения пероксида урана от кислотности осаждения пероксида урана.

Как видно из приведенных данных, чем выше кислотность осаждения ПУ, тем выше коэффициенты очистки урана от европия. Для бария оптимальный интервал pH 0.8–1.5. Однако с ростом кислотности уменьшается степень осаждения пероксида урана.

Увеличение кислотности способствует очистке урана, но снижает полноту осаждения и при pH < 0.5 уже не происходит полного осаждения урана, так как образующийся осадок растворяется в

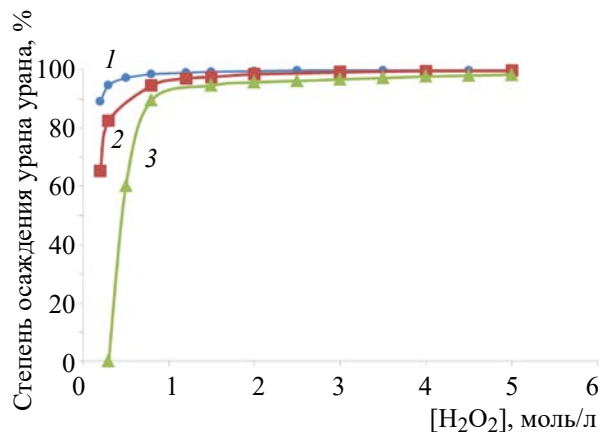


Рис. 3. Зависимость степени осаждения урана от кислотности и концентрации пероксида водорода ($[U]_{\text{исх}} = 0.1$ моль/л). (1) 0.5 моль/л HNO_3 , (2) 1.0 моль/л HNO_3 , (3) 2.0 моль/л HNO_3 .

кислотах с образованием соответствующих солей уранила и выделением кислорода. Согласно уравнению реакции (1), степень осаждения пероксида урана уменьшается с увеличением кислотности и возрастает с увеличением концентрации пероксида водорода. Следовательно, при равной кислотности растворов степень осаждения ПУ будет возрастать с увеличением концентрации пероксида водорода (рис. 3).

На рис. 3 видно, что при концентрации пероксида водорода более 2 моль/л можно достигнуть

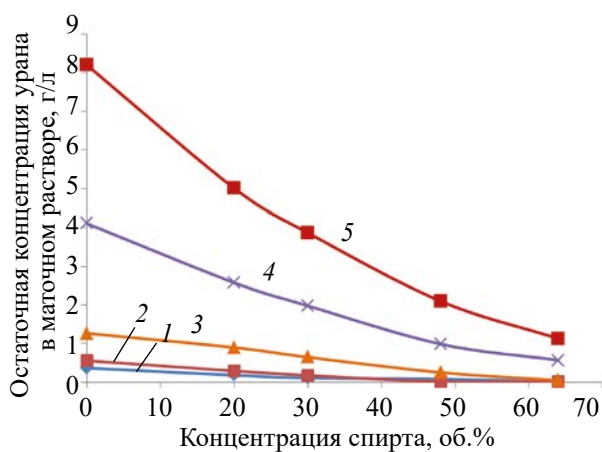


Рис. 5. Зависимость остаточной концентрации урана в маточных растворах осаждения пероксида урана от концентраций ПВ и спирта в 1 моль/л HNO_3 . (1) 2.0 моль/л ПВ, (2) 1.5 моль/л ПВ, (3) 0.8 моль/л ПВ, (4) 0.3 моль/л ПВ, (5) 0.2 моль/л ПВ.

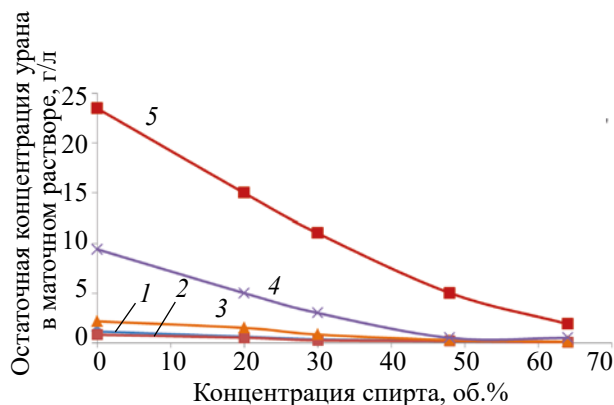


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации урана в маточных растворах осаждения пероксида урана от концентраций ПВ и спирта в 2 моль/л HNO_3 . (1) 2.0 моль/л ПВ, (2) 1.5 моль/л ПВ, (3) 0.8 моль/л ПВ, (4) 0.5 моль/л ПВ, (5) 0.3 моль/л ПВ.

степени осаждения пероксида урана более 96% даже в 2 моль/л HNO_3 .

Осаждение пероксида урана из кислых водно-спиртовых растворов. Из литературы известно, что в присутствии этанола растворимость многих неорганических веществ уменьшается [5]. В данной работе исследованы влияние кислотности, концентраций пероксида водорода и этанола на степень осаждения пероксида урана в растворах различного состава.

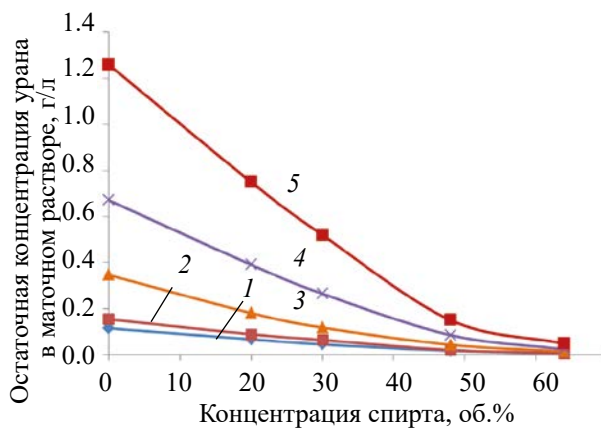


Рис. 6. Зависимость остаточной концентрации урана в маточных растворах осаждения пероксида урана от концентраций ПВ и спирта в 0.5 моль/л HNO_3 . (1) 2.0 моль/л ПВ, (2) 1.5 моль/л ПВ, (3) 0.8 моль/л ПВ, (4) 0.5 моль/л ПВ, (5) 0.3 моль/л ПВ.

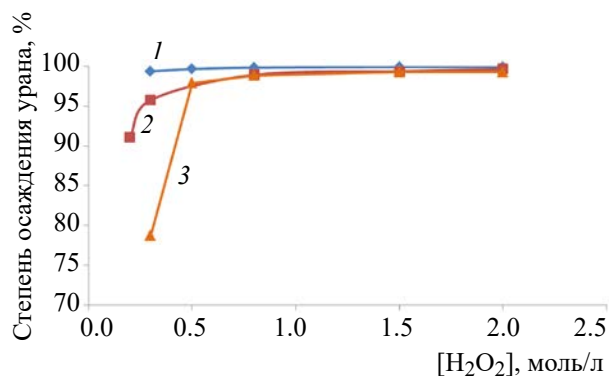


Рис. 7. Зависимость степени осаждения урана от кислотности и концентрации пероксида водорода в 48%-ном водно-спиртовом растворе. (1) 0.5 моль/л HNO₃, (2) 1.0 моль/л HNO₃, (3) 2.0 моль/л HNO₃.

На рис. 4–7 приведены зависимости остаточной концентрации урана в маточных растворах и степени осаждения пероксида урана от концентрации пероксида водорода и спирта в 0.5, 1.0 и 2.0 моль/л HNO₃.

Как видно из рис. 4–7, осаждение пероксида урана из умеренно кислых водно-спиртовых растворов при равновесной концентрации пероксида водорода 1.5–2.0 моль/л позволяет повысить степень осаждения урана до 99%.

В кислых водно-спиртовых растворах коэффициенты очистки урана от ¹⁵²Eu и ²⁴¹Am соответствуют коэффициентам, полученным в водных кислых растворах. Так, при pH 0.3 коэффициент очистки урана от ¹⁵²Eu и ²⁴¹Am составляет ~600, при pH 0.6 коэффициент равен 100.

Таким образом, пероксид урана можно осаждать из кислых растворов водных или водно-спиртовых растворов при концентрации пероксида водорода 1.5–2.0 моль/л. При этом коэффициент очистки урана от РЗЭ возрастает приблизительно в 100 раз при сохранении достаточно высокой степени осаждения урана 98–99%.

Для хорошей очистки урана от ПД осаждение пероксида урана рекомендуется проводить из 0.7–

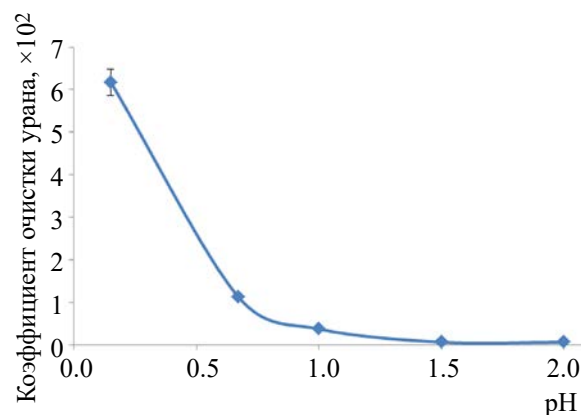


Рис. 8. Зависимость коэффициентов очистки урана от Eu от pH в кислых водно-спиртовых растворах.

1.0 моль/л HNO₃. При осаждении пероксида урана из кислых растворов для повышения степени осаждения урана до 98–99% рекомендуется проводить осаждение при концентрации пероксида водорода 1.5–2.0 моль/л из 40–50%-ного водно-спиртового раствора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тананаев И.Г. Уран. Электронная библиотека «История Росатома», 2011.
2. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана: Учеб. пособие для вузов. М. ЦНИИАтоминформ, 2005. 407 с.
3. Виноградов А.П., Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Аналитическая химия урана. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 432 с.
4. Stassen L., Suthiram J., Topkin J. // WM2014 Conf. Phoenix, Arizona, USA, March 2–6, 2014.
5. Никольский Б.П. Справочник химика. Т. 2: Основные свойства неорганических и органических соединений. М.: Госхимиздат, 1963.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ N_2O В ВОЗДУШНОМ ПОТОКЕ СИСТЕМ ГАЗООЧИСТКИ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

© 2020 г. С. А. Кулюхин*, И. А. Румер, М. П. Горбачева, А. А. Бессонов

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4
e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Получена 05.03.2019, после доработки 28.06.2019, принята к публикации 29.06.2019

Исследовано каталитическое разложение N_2O в воздушном потоке при температуре от ~ 420 К до ~ 755 К в присутствии катализаторов на основе $\gamma-Al_2O_3$. Установлено, что степень разложения N_2O в присутствии катализаторов, содержащих Mg, Ni, Co и Fe, не превышает $\sim 25\%$ при температуре композита ~ 735 К и времени контакта газового потока с ним 5–6 с. Показано, что композит $Al_2O_3-2RuO_2-400$ позволяет осуществить практически полное разложение N_2O в воздушном потоке при температуре 738–753 К и времени контакта 7–15 с.

Ключевые слова: закись азота, каталитическое разложение, система газоочистки радиохимических производств

DOI: 10.31857/S0033831120020057

Проблема обезвреживания N_2O актуальна и важна для радиохимических операций, таких как гидрометаллургическая переработка нитридного топлива [1, 2], денитрация кубовых остатков и кубового раствора, образующихся при упаривании высокоактивных отходов от переработки ОЯТ различных реакторов [3, 4]. В данных процессах образуются различные оксиды азота (N_2O , NO и NO_2), от которых необходимо очистить газовую фазу [1, 4]. При этом установлено, что в процессах денитрации оксиды азота преимущественно находятся в виде N_2O , который не подлежит регенерации. Действительно, использование различных жидких ловушек позволяет практически количественно очистить газовый поток от NO и NO_2 [5, 6]. В то же время N_2O (парниковый газ), который является несолесобразующим оксидом и практически не взаимодействует ни со щелочами, ни с кислотами, представляет главную проблему при локализации окислов азота [4].

При очистке газовых потоков от N_2O в радиохимических производствах преимуществом обла-

дают методы, основанные либо на высокотемпературном каталитическом разложении N_2O , либо на сорбции с использованием различных сорбционных материалов [7–10].

Использование адсорбционных методов не всегда эффективно, поскольку требует дальнейшей регенерации отработанных сорбентов.

Несмотря на то, что каталитические методы очистки газовых выбросов от N_2O являются предпочтительными, практически все катализаторы, независимо от состава, начинают эффективно разлагать N_2O только при температурах выше 773 К, в основном, в инертной среде с низким содержанием кислорода и паров воды [7–9].

Одним из неорганических материалов, часто используемым в качестве носителя для катализаторов, является $\gamma-Al_2O_3$. Возможность направленного регулирования пористой структуры при синтезе позволяет считать, что в настоящее время $\gamma-Al_2O_3$ является наиболее подходящим материалом для создания эффективных катализаторов разложения N_2O . При этом наиболее активными

Таблица 1. Условия синтеза и обозначения композитов на основе γ -Al₂O₃, содержащих Cu, Ni и Fe

Металл	Условия синтеза	Обозначение
Cu(II)	2 моль/л NH ₄ OH, 2,5 ч; 563 К, 10 ч	Al ₂ O ₃ -7Cu-2Амк
	24 моль/л NH ₄ OH, 24 ч; 563 К, 10 ч; 873 К, 5 ч	Al ₂ O ₃ -7Cu-24Амк
Ni(II)	2 моль/л NH ₄ OH, 2,5 ч; 563 К, 10 ч	Al ₂ O ₃ -7Ni-2Амк
	24 моль/л NH ₄ OH, 24 ч; 563 К, 10 ч; 873 К, 5 ч	Al ₂ O ₃ -7Ni-24Амк
Fe(III)	2 моль/л NH ₄ OH, 2,5 ч; 563 К, 10 ч	Al ₂ O ₃ -7Fe-2Амк
	24 моль/л NH ₄ OH, 24 ч; 563 К, 10 ч; 873 К, 5 ч	Al ₂ O ₃ -7Fe-24Амк

в процессах каталитического разложения N₂O являются благородные металлы (Pt, Rh, Ru, Au). Учитывая широкое использование в составе катализаторов *d*-элементов (Cu, Co, Ni, Fe, Mn и др.), представляло интерес исследовать эффективность различных композиционных материалов на основе γ -Al₂O₃ для низкотемпературного разложения N₂O в воздушном потоке. Это и составило цель работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композитов в качестве матриц был использован гранулированный γ -Al₂O₃ с размерами гранул 3.0–8.0 мм (ТУ-2163-004-81279372-11).

Водные нитраты Cu, Ni, Co и Fe, трихлорид рутения, а также все кислоты, щелочи и гидразин гидрат, используемые в работе, были марки х.ч.

Синтез прекурсоров композитов Al₂O₃-M-nАмк (M = Cu, Ni, Fe; n = 2 или 24) проводили путем пропитки γ -Al₂O₃ 7%-ными водными растворами нитратов соответствующих металлов с последующим высушиванием при 423 К на воздухе. Синтез композитов осуществляли путем обработки прекурсоров водными растворами 2 и 24 моль/л аммиака, выдерживанием в течение 2.5 и 24 ч соответственно и кондиционированием на воздухе в течение 5 или 10 ч в зависимости от температуры. Использование растворов 2 и 24 моль/л аммиака позволяло получать в составе прекурсоров различные по составу аммиачные комплексы *d*-элементов.

В табл. 1 приведены условия синтеза и обозначения композитов на основе γ -Al₂O₃, содержащих Cu, Ni и Fe.

В работе также исследовали другие материалы на основе γ -Al₂O₃:

(1) Al₂O₃-7Fe-2Амк-ГГ, полученный в результате обработки Al₂O₃-7Fe-2Амк гидразингидратом с последующей высушиванием на воздухе при температуре 563 К.

(2) Al₂O₃-7Cu-2Амк-1050, полученный в результате прокаливании Al₂O₃-7Cu-2Амк на воздухе при температуре 1323 К в течение 5 ч.

(3) Al₂O₃-nNi⁰ (n = 7 или 10), содержащий 7 или 10 мас% Ni⁰, полученный восстановлением Ni²⁺ до металла в токе водорода при температуре 873 К. В качестве прекурсора использовали материал на основе γ -Al₂O₃, содержащий рассчитанное количество Ni(NO₃)₂.

(4) Al₂O₃-10MO_x-700 (M = Mg, Ni, Co, Fe), содержащий 10 мас% оксидов металлов, полученный путем прокаливании прекурсоров на воздухе при температуре 973 К в течение 5 ч. В качестве прекурсора использовали материал на основе γ -Al₂O₃, содержащий нитраты соответствующего металла.

(5) Al₂O₃-10MO_x-1050 (M = Mg, Ni, Cu, Co), содержащий 10 мас% оксидов металлов, полученный в результате прокаливании прекурсоров на воздухе при температуре 1323 К в течение 5 ч. В качестве прекурсора использовали материал на основе γ -Al₂O₃, содержащий нитраты соответствующего металла.

(6) Al₂O₃-10MO_x-10Co₃O₄-700 (M = Ni, Fe), содержащий по 10 мас% оксидов металлов, полученный в результате прокаливании прекурсоров на воздухе при температуре 973 К в течение 5 ч. В качестве прекурсора использовали материал на основе γ -Al₂O₃, содержащий нитраты соответствующих металлов.

(7) Al₂O₃-10MO_x-10Co₃O₄-10MgO-700 (M = Ni, Fe), содержащий по 10 мас% оксидов металлов, полученный в результате прокаливании прекурсоров на воздухе при температуре 973 К в течение 5 ч. В качестве прекурсора использовали материал на основе γ -Al₂O₃, содержащий нитраты соответствующих металлов.

(8) Al₂O₃-nRuO₂ (n = 1 или 4), полученные в результате сорбции газообразного RuO₄ на матрице γ -Al₂O₃ в процессе отгонки Ru из азотнокисло-

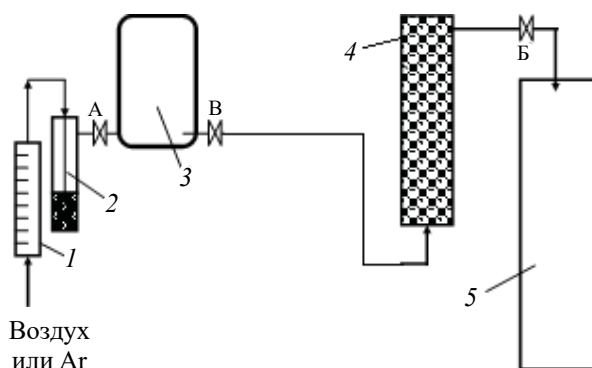


Рис. 1. Схема лабораторной установки для изучения разложения N_2O в воздушном потоке (1 – ротаметр, 2 – гидрозатвор с глицерином, 3 – реакционная камера с N_2O , 4 – реактор с исследуемым композитом, помещенный в шахтную печь, 5 – накопительная емкость для сбора газообразных продуктов реакций с участием N_2O).

го раствора. Композиты содержали 1 или 4 мас% RuO_2 и представляли собой круглые гранулы черного цвета.

(9) $Al_2O_3-2RuO_2-400$ – композит на основе $\gamma-Al_2O_3$, содержащий 2 мас% RuO_2 , полученный путем пропитки и термостатирования по следующей методике. В термостойкий стеклянный стакан емкостью 2.0 л помещали рассчитанное количество $RuCl_3$ и добавляли определенное количество 1 моль/л HCl ($V/m = 20$). Проводили растворение при постепенном подъеме температуры от комнатной (298–303 К) до 343–353 К. В первый момент при комнатной температуре раствор имел темно-зеленый-болотный цвет, и взятая навеска $RuCl_3$ полностью не растворялась. При повышении температуры раствор начинал приобретать красно-коричневый цвет («иодный»), и вся навеска $RuCl_3$ полностью растворялась с образованием раствора H_3RuCl_6 . Конденсат, образующийся в верхней части стакана и на закрывающем его часовом стекле, имел рН 5–6, т.е. конденсат не содержал паров кислоты. После полного растворения $RuCl_3$ в стакан добавляли при перемешивании рассчитанную навеску $\gamma-Al_2O_3$. Количество раствора H_3RuCl_6 , необходимого для пропитки $\gamma-Al_2O_3$, составляло 25% от объема, занимаемого требуемой навеской чистого $\gamma-Al_2O_3$. Объем, занимаемый тре-

буемой навеской исходного $\gamma-Al_2O_3$, рассчитывали на основании данных о его насыпной массе. В паспорте на коммерческий $\gamma-Al_2O_3$ указано, что насыпная масса $\gamma-Al_2O_3$ составляет 0.78 г/см^3 . Количество $RuCl_3$ рассчитывали на основании данных о требуемой концентрации импрегната (RuO_2) в катализаторе. В результате весь раствор практически полностью впитывался в гранулы $\gamma-Al_2O_3$. Гранулы приобретали коричневый цвет. Со временем цвет гранул изменялся с коричневого на черный. Гранулы на 24 ч оставляли в контакте с небольшим количеством раствора, которое не впиталось в них, при периодическом перемешивании. Гранулы были окрашены более или менее равномерно. Через 24 ч гранулы с остатком раствора перегружали в кристаллизатор, который помещали в сушильный шкаф. Высушивание катализатора проводили в две стадии. Сначала прекурсор катализатора $\gamma-Al_2O_3-H_3RuCl_6$ сушили при температуре 383 К на воздухе до воздушно-сухого состояния. Затем гранулы прокаливали на воздухе при температуре 673 К в течение 5 ч.

Все композиты на основе $\gamma-Al_2O_3$ представляют собой сферические частицы правильной формы. Физические адсорбционные исследования синтезированных композитов и исходного $\gamma-Al_2O_3$ проводили на анализаторе Nova 2200 фирмы Quantachrome Instruments (США) по методике, представленной в работе [11].

Для изучения процессов разложения N_2O с использованием синтезированных композитов была использована лабораторная установка, схема которой приведена на рис. 1.

Установка состоит из ротаметра (1), гидрозатвора с глицерином (2), реакционной камеры с N_2O (3), реактора с исследуемым композитом, помещенным в шахтную печь (4), накопительной емкости для сбора газообразных продуктов реакций с участием N_2O (5).

Эксперимент проводили следующим образом. В предварительно вакуумированную реакционную камеру (3) объемом 125 см^3 вводили определенное количество N_2O и доводили воздухом давление внутри камеры до атмосферного. В реактор

Таблица 2. Некоторые физические адсорбционные характеристики исследованных композитных материалов и исходного γ -Al₂O₃

№ эксп.	Материал	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм ^a
1	Al ₂ O ₃	278.2	0.35	5.1
2	Al ₂ O ₃ -7Cu-2АМК	230.3	0.44	7.2
3	Al ₂ O ₃ -7Cu-2АМК-1050	42.0	0.16	6.5
4	Al ₂ O ₃ -7Cu-24АМК	263.2	0.33	3.6
5	Al ₂ O ₃ -7Ni-2АМК	254.9	0.45	6.6
6	Al ₂ O ₃ -7Ni-24АМК	204.4	0.27	4.0
7	Al ₂ O ₃ -7Fe-2АМК	236.4	0.41	5.0
8	Al ₂ O ₃ -7Fe-24АМК	199.8	0.27	3.6
9	Al ₂ O ₃ -10Ni ⁰	238.3	0.44	3.3
10	Al ₂ O ₃ -10MgO-700	176.6	0.37	3.3
11	Al ₂ O ₃ -10MgO-1050	49.1	0.15	6.5
12	Al ₂ O ₃ -10Co ₃ O ₄ -700	183.5	0.37	3.3
13	Al ₂ O ₃ -10CoO-1050	28.3	0.11	6.5
14	Al ₂ O ₃ -4CuO-700	205.8	0.42	3.9
15	Al ₂ O ₃ -4Cu ₂ O-1050	4.9	0.01	2.0
16	Al ₂ O ₃ -3NiO-700	177.7	0.38	3.3
17	Al ₂ O ₃ -3NiO-1050	62.2	0.21	5.6
18	Al ₂ O ₃ -10NiO-700	228.0	0.44	2.9
19	Al ₂ O ₃ -10Fe ₂ O ₃ -700	195.4	0.40	3.3
20	Al ₂ O ₃ -10NiO-10Co ₃ O ₄ -700	195.0	0.38	3.3
21	Al ₂ O ₃ -10NiO-10Co ₃ O ₄ -10MgO-700	195.3	0.38	3.3
22	Al ₂ O ₃ -10Fe ₂ O ₃ -10Co ₃ O ₄ -700	198.3	0.40	3.2
23	Al ₂ O ₃ -10Fe ₂ O ₃ -10Co ₃ O ₄ -10MgO-700	200.0	0.39	3.3
22	Al ₂ O ₃ -2RuO _x -400	204.5	0.27	2.0

^a Приведено среднее значение размера пор.

(4) помещали исследуемый материал и устанавливали его в шахтную печь. Подсоединяли реакционную камеру к гидрозатвору с глицерином (2) и к реактору с исследуемым материалом (4), а затем к накопительной емкости для сбора газообразных продуктов с участием N₂O объемом 1400 см³ (5). Накопительную емкость предварительно вакуумировали с помощью форвакуумного насоса. Включали нагрев шахтной печи и устанавливали требуемую температуру композита.

После монтажа всей лабораторной установки и нагрева композита на установке открывали все краны и начинали отбор N₂O из реакционной камеры в накопительную емкость для сбора газообразных продуктов с участием N₂O. Проводили отбор газовой фазы из накопительной емкости в кюветы для измерения ИК спектров. Газовые кюветы для ИК спектроскопии с окнами из KBr имели объем 125 см³ и длину поглощающего слоя 100 мм. Помимо отбора проб из накопительной

емкости после окончания эксперимента также проводили отбор проб газовой фазы в кюветы для ИК спектроскопии из газового пространства системы [реакционная камера с N₂O (3), реактор с исследуемым композитом (4), соединительные шланги]. Перед измерением ИК спектров газовой фазы из накопительной емкости и системы проводили измерение фоновых ИК спектров используемых кювет.

Измерение ИК спектров проводили на спектрометре Spесord M80. Перед измерением ИК спектров давление в газовых кюветах доводили до атмосферного с помощью газообразного азота. Количественную оценку содержания N₂O проводили по градуировочным кривым для полос $\nu = 2240$ и 1300 см⁻¹ [12, 13]. Точность измерения $\pm 10\%$.

Исходное количество N₂O находилось в интервале от ~ 0.8 до ~ 3.4 ммоль/л. Скорость воздуха (ν) составляла 0.1–0.2 л/мин, время контакта газовой

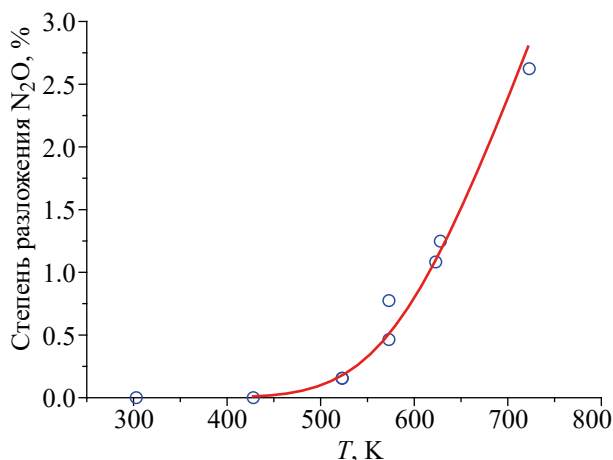


Рис. 2. Температурная зависимость степени разложения N_2O .

фазы с материалом внутри реактора (τ) находилось в диапазоне от ~ 1.5 до ~ 13.5 с. Температура материала внутри реактора изменялась от ~ 423 до ~ 743 К. Точность измерения температуры $\pm 3^\circ\text{C}$.

Термогравиметрический анализ композитов проводили с использованием дериватографа марки Q-1500 системы Paulik–Paulik–Erdey (МОМ, Будапешт, Венгрия). Образцы нагревали в Pt-тиглях в атмосфере воздуха со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены физические адсорбционные характеристики некоторых исследованных композитных материалов и исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Как видно из табл. 2, синтезированные композиты, за исключением материалов, прокаленных при 1323 К, имеют хорошо развитую поверхность ($170\text{--}260\text{ м}^2/\text{г}$) и относительно большой размер пор ($2\text{--}7\text{ нм}$). В результате термической обработки материалов при 1323 К удельная поверхность композитных материалов снижается более чем в 5 раз. Исходя из данных табл. 2, можно предположить, что химическая обработка исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ незначительно влияет на физические адсорбционные свойства материалов. Основное изменение данных характеристик композитов происходит в процессе их высокотемпературной обработки.

Прежде, чем приступить к исследованиям каталитического разложения N_2O , мы провели предварительные исследования по его термическому раз-

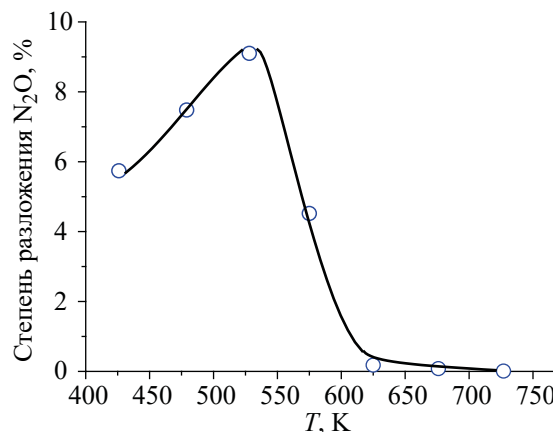


Рис. 3. Зависимость степени разложения N_2O на композите $Al_2O_3\text{--}7Cu\text{--}2\text{Амк}$ от температуры.

ложению в отсутствие композитов. В работе [14] отмечено, что в отсутствие катализатора термическое разложение при $673\text{--}803$ К незначительно ($0.22\text{--}0.23\%$). С другой стороны, в работе [15] отмечено, что при температуре выше 773 К происходит полное разложение N_2O на N_2 и O_2 . Поскольку цель нашей работы заключалась в создании материалов для разложения N_2O в газовых потоках при температурах не выше 773 К, нами предварительно было изучено термическое разложение N_2O в диапазоне температур от 298 до 723 К в динамических условиях.

На рис. 2 приведена зависимость степени разложения 2.9 ммоль/л N_2O от температуры. Воздушный поток, содержащий N_2O , находился в зоне нагрева в течение $5\text{--}6$ с.

Как видно из рис. 2, степень разложения N_2O при 723 К составляет $\sim 2.75\%$, что заметно отличается от данных, приведенных в работе [14]. При температуре 523 , 623 и 723 К степень разложения N_2O составляет ~ 0.2 , ~ 1.3 и $\sim 2.75\%$ соответственно, т.е. при изменении температуры от 523 К до 723 К разлагается от 0.004 до 0.054 ммоль/л N_2O . При 423 К термического разложения N_2O не происходит.

В табл. 3 приведены данные по разложению N_2O в процессе пропускания воздушного потока через слой различных композитов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, нагретых до температуры от ~ 423 до ~ 743 К.

Таблица 3. Данные по разложению N₂O в воздушном потоке в присутствии композитов на основе γ -Al₂O₃ ($v_{\text{газа}} = 0.1-0.2$ л/мин, содержание влаги в воздухе = 3–4 об.%, $S_{\text{реактора}} = 2.85$ см²)^а

№ эксп.	Композит	$T_{\text{комп}}, \text{K}$	h, cm	τ, c	$m(\text{N}_2\text{O}), \text{mM}$		$\alpha, \%$
					исходная	конечная	
1 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-2АМК	526	4.6	4.9	0.85	0.79	~7.1
2 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-2АМК	426	4.9	6.7	3.04	2.86	~5.9
3 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-2АМК	527	2.7	1.7	3.04	2.90	~4.6
4 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-2АМК	528	4.8	8.0	3.21	2.92	~9.0
5 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-2АМК	525	9.0	19.8	3.30	2.97	~10.0
6 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-2АМК	625	4.8	6.2	3.21	3.20	~0.3
7 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-2АМК	727	4.9	7.2	3.08	3.08	< 0.01
8 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-2АМК-1050	527	7.4	6.4	3.13	3.07	~1.9
9 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-2АМК-1050	731	7.4	6.3	3.35	3.06	~8.7
10 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-24АМК	525	4.1	4.5	0.80	0.72	~10.0
11 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-24АМК	528	4.3	6.5	2.95	2.68	~9.2
12 ^б	Al ₂ O ₃ -7Cu-24АМК	726	4.5	5.8	3.35	3.17	~5.4
13 ^б	Al ₂ O ₃ -7Ni-2АМК	526	4.8	7.2	3.21	3.16	~1.6
14 ^б	Al ₂ O ₃ -7Ni-2АМК	733	4.8	6.5	2.99	2.98	~0.3
15 ^б	Al ₂ O ₃ -7Ni-24АМК	526	4.4	6.2	3.04	2.86	~5.9
16 ^б	Al ₂ O ₃ -7Ni-24АМК	726	4.2	6.0	3.21	3.08	~4.0
17 ^б	Al ₂ O ₃ -7Fe-2АМК	525	4.8	7.9	3.04	2.95	~3.0
18 ^б	Al ₂ O ₃ -7Fe-2АМК	727	4.5	9.3	3.13	3.13	< 0.01
19 ^б	Al ₂ O ₃ -7Fe-2АМК-ГГ	524	4.6	2.6	1.07	1.05	~1.9
20 ^б	Al ₂ O ₃ -7Fe-24АМК	523	4.0	4.2	0.76	0.70	~7.9
21 ^б	Al ₂ O ₃ -7Fe-24АМК	526	4.4	6.3	3.04	2.76	~9.2
22 ^б	Al ₂ O ₃ -7Fe-24АМК	728	4.5	6.9	3.17	2.83	~10.7
23 ^б	Al ₂ O ₃ -7Ni ⁰	426	4.5	6.0	3.13	2.99	~4.5
24 ^б	Al ₂ O ₃ -7Ni ⁰	527	4.5	6.1	2.95	2.76	~6.4
25 ^б	Al ₂ O ₃ -10Ni ⁰	527	4.5	4.6	0.89	0.84	~5.6
26 ^б	Al ₂ O ₃ -10Ni ⁰	426	7.2	5.6	3.35	2.98	~11.0
27 ^б	Al ₂ O ₃ -10Ni ⁰	526	7.2	7.2	3.26	2.73	~16.3
28	Al ₂ O ₃ -10MgO-700	528	5.8	3.4	1.61	1.61	~0.2
29	Al ₂ O ₃ -10MgO-700	628	5.7	4.4	1.61	1.61	~0.2
30	Al ₂ O ₃ -10MgO-700	723	5.3	3.5	1.38	1.15	~16.5
31	Al ₂ O ₃ -10MgO-1050	526	5.6	3.0	1.70	1.67	~1.5
32	Al ₂ O ₃ -10MgO-1050	625	5.7	4.2	1.70	1.69	~0.3
33	Al ₂ O ₃ -10MgO-1050	723	5.0	3.7	1.33	1.24	~6.7
34	Al ₂ O ₃ -10Co ₃ O ₄ -700	526	5.4	3.4	1.88	1.88	~0.2
35	Al ₂ O ₃ -10Co ₃ O ₄ -700	625	5.4	3.5	1.52	1.51	~0.4
36	Al ₂ O ₃ -10Co ₃ O ₄ -700	733	5.0	4.1	1.43	1.34	~6.4
37	Al ₂ O ₃ -10CoO-1050	530	5.5	4.4	1.70	1.69	~0.3
38	Al ₂ O ₃ -10CoO-1050	626	5.3	4.2	1.65	1.62	~1.7
39	Al ₂ O ₃ -10CoO-1050	723	5.0	3.7	1.33	1.24	~6.7
40	Al ₂ O ₃ -4CuO-700	525	5.6	3.5	1.61	1.59	~1.1
41	Al ₂ O ₃ -4CuO-700	624	5.5	3.4	1.21	1.12	~7.4
42	Al ₂ O ₃ -4Cu ₂ O-1050	525	5.6	3.0	1.52	1.45	~4.6
43	Al ₂ O ₃ -4Cu ₂ O-1050	626	5.4	3.4	1.83	1.79	~2.0
44	Al ₂ O ₃ -3NiO-700	529	5.7	3.2	1.79	1.75	~2.5
45	Al ₂ O ₃ -3NiO-700	625	5.8	3.4	1.61	1.58	~1.7

Таблица 3. (продолжение)

№ эксп.	Композит	$T_{\text{комп}}$, К	h , см	τ , с	$m(\text{N}_2\text{O})$, мм		α , %
					исходная	конечная	
46	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{NiO-}700$	527	6.0	4.0	1.34	1.28	~4.7
47	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{NiO-}700$	729	5.5	4.4	1.34	1.20	~10.5
48	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{NiO-}1050$	528	5.8	3.7	1.70	1.68	~1.1
49	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{NiO-}1050$	626	5.8	3.3	1.43	1.37	~4.1
50	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}700$	523	6.0	4.6	1.47	1.45	~1.5
51	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}700$	729	5.8	4.4	1.43	1.27	~11.4
52	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{NiO-}10\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}700$	527	6.0	3.7	1.29	1.29	< 0.001
53	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{NiO-}10\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}700$	740	5.4	4.4	1.29	1.08	~16.9
54	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{NiO-}10\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}10\text{MgO-}700$	525	5.8	3.6	1.52	1.49	~2.1
55	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{NiO-}10\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}10\text{MgO-}700$	742	5.4	4.2	1.47	1.41	~4.1
56	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}700$	524	5.9	3.9	1.47	1.47	< 0.001
57	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}700$	735	5.7	5.3	1.43	1.07	~24.8
58	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}10\text{MgO-}700$	524	5.8	3.3	1.56	1.54	~1.4
59	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}10\text{MgO-}700$	737	5.5	4.3	1.43	1.40	~2.2
60 ^б	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{RuO}_2$	423	6.8	6.4	0.31	0.29	~6.5
61 ^б	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{RuO}_2$	424	6.5	6.0	0.98	0.80	~18.4
62 ^б	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$	384	5.5	8.5	3.04	2.85	~6.3
63 ^б	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$	525	3.9	5.1	3.26	2.95	~9.5
64 ^б	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{RuO}_2$	425	6.8	6.4	3.13	2.58	~17.6
65 ^в	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}n\text{RuO}_2$	626	21.7	13.1	0.98	0.57	~42.3
66	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{RuO}_2\text{-}400$	525	5.9	3.4	1.12	1.12	< 0.001
67	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{RuO}_2\text{-}400$	625	5.7	3.9	1.21	1.20	~1.9
68	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{RuO}_2\text{-}400$	726	5.9	3.3	1.43	0.85	~40.3

^а Примечание: h – высота слоя композита в реакторе; τ – время контакта газовой фазы с композитом в реакторе; α – степень разложения N_2O

^б Результаты получены в ходе выполнения договора № 60–13 от 15 октября 2013 г. на тему: «Физико-химические исследования фазового состава газовых сред, образующихся в технологических операциях растворения нитридного топлива и газоочистки» в рамках проекта «Прорыв»

^в Опыт проводили на двух последовательно соединенных колонках, содержащих по два слоя материалов. 1-я колонка – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{RuO}_2$ ($m = 15.5$ г, $h = 6.0$ см) (нижний слой) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{RuO}_2$, использованный в эксп. 7 данной таблицы ($m = 15.1$ г, $h = 7.0$ см) (верхний слой). 2-я колонка – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{RuO}_2$ с диаметром частиц менее 1 мм ($m = 4.1$ г, $h = 2.7$ см) (нижний слой) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$ ($m = 10.9$ г, $h = 6.0$ см) (верхний слой). Газ поступал в колонки снизу вверх.

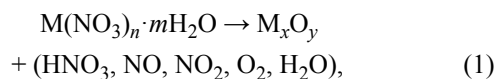
Как видно из табл. 3, в процессе пропускания газового потока, содержащего различные количества N_2O , через слой композита на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющего различную температуру, разлагается от 0.02 до 0.55 ммоль/л N_2O . При этом степень разложения во всех случаях не превышает 20%.

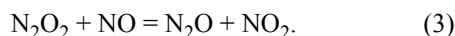
Исследование зависимости степени разложения N_2O от температуры композита типа $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{M}^{\text{II}}\text{-}2\text{Амк}$ показало, что в первый момент при увеличении температуры до 523 К степень разложения N_2O возрастает, однако при дальнейшем увеличении температуры до 723 К степень разложения резко уменьшается (эксп. 2, 4, 6 и 7 в табл. 3).

На рис. 3 приведена зависимость изменения степени разложения N_2O (2.9–3.2 ммоль/л) от температуры для композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{Cu-}2\text{Амк}$.

Аналогичное падение эффективности разложения также наблюдается для композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{Ni-}2\text{Амк}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{Fe-}2\text{Амк}$ (эксп. 13, 14, 17 и 18 в табл. 3).

Наблюдаемое явление можно объяснить тем фактом, что в системе с композитами $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{M-}2\text{Амк}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}$) при температуре выше 573 К одновременно протекает 2 независимых процесса – каталитическое разложение N_2O и образование N_2O в результате деструкции композита. Согласно работе [16] образование N_2O при термическом разложении нитратов d -элементов может быть представлено следующими реакциями:





Именно из-за протекания реакций образования N₂O при термическом разложении нитратов *d*-элементов, входящих в состав композитов, нами не обнаружено снижения количества N₂O в воздухе.

Как видно из табл. 3, кондиционирование композитов типа Al₂O₃–7M^{II}–24Амк (M = Cu, Ni) при 873 К в течение 5 ч также, по-видимому, не приводит к заметному разложению нитратов *d*-элементов в составе композитов. В результате нами наблюдалось некоторое снижение степени разложения N₂O в газовом потоке при росте температуры композита в реакторе (эксп. 11, 12, 15 и 16 в табл. 3).

В случае композита Al₂O₃–7Fe–24Амк кондиционирование способствовало повышению его каталитической эффективности в процессе разложения N₂O (эксп. 21 и 22 в табл. 3).

Дальнейшее кондиционирование композита Al₂O₃–7Cu–2Амк при температуре 1323 К приводит к полному разложению нитрата меди в составе материала. Для полученных материалов увеличение их температуры в процессе разложения N₂O приводит к заметному повышению их каталитической активности, направленной на разложение N₂O (эксп. 8 и 9 в табл. 3). Однако эффективность разложения N₂O остается относительно низкой и не превышает ~10%.

Модифицирование композита путем обработки гидразингидратом также не оказывает положительного эффекта на разложение N₂O (эксп. 19 в табл. 3).

Помимо условий приготовления композитов на степень разложения N₂O заметно влияет время контакта газового потока и твердой фазы. Чем больше время контакта, тем выше степень разложения N₂O. На примере Al₂O₃–7Cu–2Амк нами исследована зависимость степени разложения N₂O от времени контакта газовой фазы и композита. Как видно из эксп. 3–5 в табл. 3, при одинаковой скорости газового потока с ростом высоты слоя композита в реакторе и, следовательно, увеличением времени контакта возрастает степень разложения N₂O. Однако, если для слоев толщиной 2.7 и 4.8 см степень разложения изменяется в 2 раза, то дальнейшее увеличение высоты слоя до 9.0 см приводит лишь к незначительному росту степени разложения N₂O.

Важно отметить, что снижение концентрации N₂O в воздушном потоке не приводит к уменьшению степени разложения N₂O, которая сохраняется на уровне 7–10% (эксп. 1 и 5 в табл. 3).

В работе [17] для разложения N₂O в инертной атмосфере использован катализатор Ni⁰/α-Al₂O₃. Установлено, что при разложении N₂O на Ni-катализаторе вся поверхность металлического никеля покрывается адсорбированными атомами кислорода, образующимися при разложении N₂O. Именно по этой причине на поверхности катализатора не происходит сорбции N₂ и N₂O. В процессе контакта каждая молекула N₂O, сорбированная на катализаторе, подвергается разложению с образованием газообразного N₂ и хемосорбированной молекулы кислорода. При температуре до 338 К N₂O не разлагается на катализаторе. Учитывая результаты данной работы, мы провели эксперименты по каталитическому разложению N₂O в воздушном потоке в присутствии композитов на основе γ-Al₂O₃, содержащих 7 и 10 мас% Ni⁰.

Как видно из табл. 3, исследованные композиты Al₂O₃–*n*Ni⁰ (*n* = 7, 10) обладают достаточно высокой эффективностью разложения N₂O. Уже при 426 К использование данных композитов позволяет обезвреживать от ~0.15 до ~0.4 ммоль/л N₂O при его исходном количестве около ~3.1 ммоль/л (эксп. 23 и 26 в табл. 3). Увеличение температуры композита приводит к росту степени разложения N₂O. Так, например, для обоих композитов увеличение температуры до 526–527 К приводит к повышению степени разложения N₂O в ~1.5 раза (эксп. 23, 24, 26 и 27 в табл. 3). Снижение концентрации N₂O в воздушном потоке приводит к уменьшению не только количества разложенного N₂O, но и степени разложения с ~16 до ~5% (эксп. 25 и 27 в табл. 3). Это связано, по-видимому, с возрастанием конкурирующего действия кислорода воздуха при уменьшении концентрации N₂O в газовом потоке.

В работах [18–21] приведены данные по поведению оксидов металлов (NiO, Co₃O₄, CoO, CuO, MgO), смешанных оксидов металлов (твердые растворы и шпинели), а также благородных металлов (Pt, Au, Ru, Rh) в процессах разложения N₂O. Установлено, что каталитическая активность в процессе разложения N₂O в присутствии кислорода изменяется в ряду: NiO > Co₃O₄ > CuO > MnO₂ ~ MgO > Fe₃O₄ > Al₂O₃. Исследование ката-

литической активности MgO, CaO, и SrO показало, что полная конверсия N₂O достигается при $T > 673$ К [22]. В работе [23] приведены температуры 50%-ного разложения N₂O, которые равны 573 К для NiO, 655 К для Co₃O₄, 638 К для CuO, 773 К для MgO, 773 К для Fe₃O₄, >773 К для Al₂O₃. При этом в технологических процессах исследованы в основном катализаторы на инертных носителях, в том числе на Al₂O₃ (CuO/Al₂O₃ и CuAl₂O₄/Al₂O₃ (BASF), CuO/Al₂O₃ (Asahi Chemical) [24], γ -Al₂O₃-Fe₂O₃ [25]).

В связи с этим представляло интерес исследовать возможность разложения N₂O в воздушном потоке в присутствии катализаторов на основе γ -Al₂O₃, содержащего оксиды Mg, Cu, Ni, Co и Fe. Причем, как показано в работе [26], прокаливание γ -Al₂O₃, содержащего оксиды Ni, Co и Cu, приводит к образованию шпинели MAI₂O₄ на поверхности гранул γ -Al₂O₃.

В результате исследований установлено, что все композиты состава Al₂O₃-10MO_x (M = Mg, Ni, Co, Fe), независимо от температуры кондиционирования прекурсоров, обладают низкой эффективностью разложения N₂O в воздушном потоке при температуре $\sim(523-723)$ К (эксп. 28-51 в табл. 3). Степень разложения N₂O в воздушном потоке не превышает $\sim 17.0\%$.

Известно, что одним из катализаторов, имеющим высокую каталитическую активность в исследованных условиях, является шпинель кобальта [27]. Ее модифицирование путем замещения кобальта другими переходными металлами (Zn, Ni, Cu, Mn, Al) или ионами ЩЗЭ (Mg, Ca, Sr) приводит к увеличению каталитической активности Co₃O₄. В работах [28, 29] установлено, что частичная замена Co²⁺ в Co₃O₄ на Ni²⁺, Zn²⁺ или Mg²⁺ заметно улучшает каталитические свойства шпинели кобальта. В связи с этим представляло интерес исследовать эффективность разложения N₂O в воздушном потоке в присутствии композитов, содержащих одновременно различные оксиды металлов. С целью проверки данного явления нами исследованы композиты состава Al₂O₃-10MO_x-10Co₃O₄-700 и Al₂O₃-10MO_x-10Co₃O₄-10MgO-700 (M = Ni, Fe).

Установлено, что все исследованные композиты состава Al₂O₃-10MO_x-10Co₃O₄-700 и Al₂O₃-10MO_x-10Co₃O₄-10MgO-700 (M = Ni, Fe)

обладают относительно низкой эффективностью разложения N₂O в воздушном потоке при температуре $\sim(523-743)$ К (эксп. 52-59 в табл. 3). Степень разложения N₂O в воздушном потоке не превышает $\sim 25.0\%$. Следует отметить, что максимальное значение, равное $\sim 24.8\%$, получено при использовании композита Al₂O₃-10Fe₂O₃-10Co₃O₄-10MgO-700, имеющего температуру ~ 733 К.

Таким образом, использование композитов на основе γ -Al₂O₃, содержащих оксиды Mg, Ni, Co и Fe, не позволяет достигнуть максимальных степеней разложения N₂O в диапазоне температур до ~ 743 К.

Как показано в работах [30, 31], эффективными катализаторами разложения N₂O являются материалы, содержащие Ru. В работе [31] описан синтез катализатора на основе γ -Al₂O₃, содержащего 0.4-1.0 мас% Ru в виде нанометровых частиц Ru⁰. Металлические частицы были синтезированы путем восстановления Ru этиленгликолем (ЭГ). Восстановление ЭГ позволяет получать практически сферические частицы металлического Ru с размером 1-3 нм и дисперсией 70-35%. Для данного катализатора 100%-ная конверсия N₂O достигается при 748 К. Отмечено, что увеличение количества Ru с 0.38 мас% до 0.98 мас% незначительно увеличивает каталитическую активность материала. В составе катализатора на основе γ -Al₂O₃ Ru может находиться в других химических формах, например RuO₂. Данные о каталитических свойствах композитов состава Al₂O₃-nRuO₂ в процессах разложения N₂O крайне ограничены. В связи с этим представляло интерес исследовать каталитические свойства композитов состава Al₂O₃-nRuO₂ в процессах обезвреживания N₂O.

Как видно из табл. 3, композиты Al₂O₃-nRuO₂ (n = 1, 4) способны участвовать в процессе локализации N₂O из воздушного потока. Так, при пропускании газового потока, содержащего 3.1-3.3 ммоль/л N₂O, через слой композита, имеющего температуру 383-423 К, степень разложения N₂O составляет $\sim(6-17)\%$, т.е. в условиях эксперимента происходит разложение от ~ 0.2 до ~ 0.6 ммоль/л N₂O (эксп. 60-62, 64 в табл. 3). При увеличении температуры композита до ~ 523 К количество разложившегося N₂O возрастает в ~ 1.5 раза (эксп. 63 в табл. 3), однако в этих условиях наблюдается заметный унос Ru с катализатора. Это связано с пре-

вращением малолетучего RuO₂ в хорошо летучий RuO₄ под действием кислорода воздуха. В связи с этим оптимальная температура для применения данного композита составляет 423 К.

На рис. 4 представлены данные термогравиметрического анализа композита Al₂O₃-4RuO₂.

Как видно из рис. 4, на кривой DTA отсутствуют как эндо-, так и экзотермические эффекты. При нагревании образцов Al₂O₃-4RuO₂ до температуры 1073 К происходит постепенная потеря массы, связанная с протеканием различных процессов, плавно переходящих друг в друга. Общая потеря массы составляет 24 мас%. Можно предположить, что в интервале температур 343–423 К уменьшение массы связано с потерей адсорбированной воды. В интервале температур 423–593 К происходит как потеря адсорбированной воды, так и частичная возгонка Ru в виде RuO₄. Выше температуры 593 К, по-видимому, потеря массы связана только с возгонкой Ru в виде RuO₄. Основная потеря массы композита (около 22 мас%) наблюдается при нагревании образца до 813 К.

Следует отметить, что снижение концентрации N₂O в воздушном потоке с ~3.1 до ~1.0 ммоль/л при одинаковых экспериментальных условиях практически не вызывает снижения степени разложения N₂O (~17–19%), хотя абсолютное количество разложившегося N₂O уменьшается с ~0.6 до ~0.2 ммоль/л (эксп. 61 и 64 в табл. 3). Дальнейшее снижение количества N₂O в воздушном потоке приводит к уменьшению не только абсолютного количества разложившегося N₂O с ~0.2 до ~0.02 ммоль/л, но и степени разложения N₂O с ~18 до ~6% (эксп. 60 и 61 в табл. 3).

Учитывая относительно высокие каталитические свойства Al₂O₃-*n*RuO₂ (*n* = 1, 4), мы провели эксперимент при повышенной температуре и увеличенном времени контакта газовой фазы с катализатором (эксп. 65 в табл. 3). Для этой цели были использованы две последовательно соединенные колонки, содержащие по 2 слоя композита. В первой колонке нижний слой состоял из свежего Al₂O₃-4RuO₂ (*m* = 15.5 г, *h* = 6.0 см), а в верхнем слое применяли Al₂O₃-4RuO₂, который ранее использовали в экспериментах по разложению N₂O (*m* = 15.1 г, *h* = 7.0 см). Во второй колонке использовали свежие сорбенты. При этом нижний слой состоял из Al₂O₃-4RuO₂ с диаметром частиц ме-

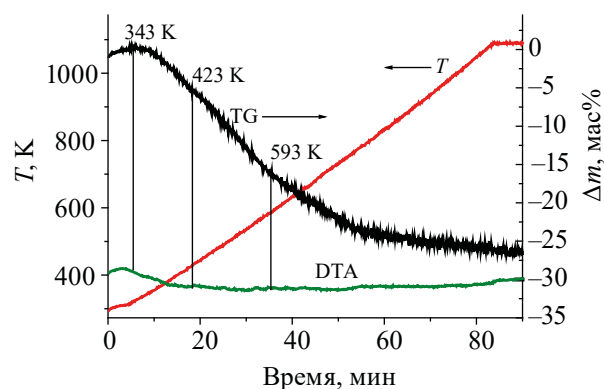


Рис. 4. Данные термогравиметрического анализа композита Al₂O₃-4RuO₂ (навеска 269.0 мг).

нее 1 мм (*m* = 4.1 г, *h* = 2.7 см), а верхний — из Al₂O₃-RuO₂ (*m* = 10.9 г, *h* = 6.0 см) (верхний слой). В результате общая высота композита в двух колонках составила 21.7 см. Газ в колонки поступал снизу вверх со скоростью 0.24 л/мин. Время контакта газовой фазы с композитом в пересчете на две колонки составило ~13.1 с. Температура композита равнялась 629±7 К.

Одновременное повышение температуры композита и времени контакта с ним газовой фазы позволяет увеличить степень разложения N₂O. Так, в экспериментах с одинаковым количеством N₂O увеличение температуры с ~423 до ~628 К и времени контакта с ~6.0 до ~13.1 с приводит к увеличению степени разложения N₂O с ~18 до ~42% (эксп. 61 и 65 в табл. 3).

Как следует из эксп. 65 в табл. 3, одним из факторов, влияющих на степень разложения N₂O в воздушном потоке, является температура композита. Действительно, как следует из эксп. 66–68 в табл. 3, даже при времени контакта газовой фазы с композитом 3–4 с увеличение температуры композита Al₂O₃-2RuO₂-400 с ~523 до ~728 К приводит к возрастанию степени разложения N₂O в воздушном потоке с <0.001 до ~40.3%.

Анализируя данные табл. 3, можно сделать вывод о том, что для разложения N₂O в воздушном потоке наиболее подходящими являются композитные материалы на основе γ-Al₂O₃, содержащие RuO₂.

Учитывая результаты эксп. 65 в табл. 3, с целью достижения более высокой степени разложения N₂O в воздушном потоке были проведены эксперименты с увеличенным количеством компо-

Таблица 4. Данные по разложению N_2O в воздушном потоке в присутствии композита $Al_2O_3-2RuO_2-400$ ($v_{газа} = 0.4-0.6$ л/мин, содержание влаги в воздухе = 3–4 об.%, $h_{слоя}$ композита = 15.0 см, $S_{реактора} = 5.00$ см²)

№ эксп.	Общее время эксперимента, сут	$T_{комп}$, К	τ , с	$m(N_2O)$, мм		α , %
				исходная	конечная	
1	0	698	11.5	1.21	0.65	~45.9
2	4	700	8.8	1.29	0.53	~59.0
3	6	716	14.7	1.07	0.28	~73.8
4	12	710	7.2	1.12	0.44	~60.4
5	17	715	9.6	1.16	0.23	~80.0
6	19	733	12.6	1.21	0.11	~91.3
7	24	720	10.7	1.25	0.14	~88.8
8	26	710	11.8	0.54	0.08	~85.9
9	28	722	12.3	0.49	0.05	~89.5
10	32	741	12.6	2.68	0.20	~92.6
11	34	722	13.1	2.63	0.46	~82.5
12	68	744	11.5	1.21	0.10	~92.0
13	73	743	11.8	1.21	0.15	~87.7
14	76	739	12.9	2.41	0.15	~93.9
15	80	738	14.5	2.46	0.17	~92.9
16	82	740	13.7	0.71	< 0.001	~99.9
17	89	731	14.2	0.71	0.06	~90.9
18	95	536	14.2	1.25	1.24	~1.1
19	97	628	13.9	1.43	1.33	~7.0
20	102	753	13.4	1.29	0.01	~99.0

зита $Al_2O_3-2RuO_2-400$. В экспериментах навеска композита составляла 60 г, высота слоя композита в реакторе с площадью поперечного сечения 5.0 см² равнялась 15.0 см. Скорость газового потока составляла 0.4–0.6 л/мин, время контакта газовая фаза–композит изменялось в диапазоне от 7 до 15 с. Все эксперименты проводили на одной и той же загрузке, т.е. композит между экспериментами не меняли, а только продували воздухом для удаления следов N_2O , оставшихся в системе от предыдущего эксперимента. Таким образом, в процессе эксперимента композит подвергался периодическому циклу нагревание–остывание. Весь эксперимент продолжался в течение 102 сут. При этом в процессе эксперимента меняли как количество N_2O в воздушном потоке, так и температуру композита.

В табл. 4 представлены данные по разложению N_2O в воздушном потоке в присутствии композита $Al_2O_3-2RuO_2-400$.

Как видно из табл. 4, при температуре композита выше 708 К степень разложения N_2O превышает ~60%. При этом с уменьшением количества N_2O в газовом потоке степень его разложения

при одинаковой температуре возрастает. Так, при температуре композита ~710 К при уменьшении количества N_2O в воздушном потоке с ~1.12 до ~0.54 ммоль/л степень разложения N_2O возрастает с ~60 до ~86% (эксп. 4 и 8 в табл. 4). Следует отметить, что в диапазоне температур композита от ~713 до ~753 К степень разложения ~(0.5–2.7) ммоль/л N_2O превышает ~80% (эксп. 5–17 и 20 в табл. 4). При этом, несмотря на то, что композит постоянно испытывает чередующиеся процессы нагревания до заданной температуры и остывания до комнатной температуры, он сохраняет свои каталитические свойства в отношении N_2O .

Как следует из эксп. 18 в табл. 4, при температуре композита ~433 К разложения N_2O практически не происходит. Как отмечалось ранее, увеличение температуры композита приводит к повышению степени разложения N_2O . Действительно, при температуре композита ~628 К степень разложения N_2O увеличивается, но незначительно (всего до ~7%) (эксп. 19 в табл. 4). Однако дальнейшее повышение температуры композита до ~753 К приводит к резкому возрастанию его каталитической активности. Степень разложения N_2O в этих условиях увеличивается до ~99% (эксп. 20 в табл. 4).

В заключение можно отметить, что в отличие от коммерчески доступных катализаторов, которые, независимо от состава, начинают эффективно разлагать N₂O только в основном в инертной среде с низким содержанием кислорода и паров воды при температурах выше 773 К, композит Al₂O₃-2RuO₂-400 при практически одинаковой температуре (738–753 К) позволяет осуществить практически полное разложение N₂O в воздушном потоке. При этом время контакта воздушного потока составляет всего 7–15 с. Данный композит может найти применение в системах газоочистки установок денитрации высокоактивного рафината и кубового раствора, образовавшихся при упаривании САО переработки высоковыгоревшего нитридного ОЯТ реактора на быстрых нейтронах.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118021990023-6)».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устинов О.А., Кулюхин С.А., Воскресенская Ю.А. и др. // Атом. энергия. 2014. Т. 117, № 6. С. 329.
2. Kulyukhin S.A., Shadrin A.Yu., Voskresenskaya Yu.A. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304, N 1. P. 425.
3. Kosonen H., Heinonen M., Mikola A. et al. // Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 50, N 11. P. 5547.
4. Зильберман Б.Я., Рябков Д.В., Мишина Н.Е. и др. Способ концентрирования радиоактивных отходов // Патент РФ № 2596816. Заяв. 30.06.2015. Опубл. 10.09.2016. Бюлл. № 25.
5. Устинов О.А., Шадрин А.Ю., Баташов М.В. и др. // Атом. энергия. 2018. Т. 124, № 2. С. 86.
6. Устинов О.А., Якунин С.А. // Атом. энергия. 2016. Т. 120, № 2. С. 112.
7. Konsolakis M. // ACS Catalysis. 2015. Vol. 5, N 11. P. 6397.
8. Cornelissen G., Rutherford D.W., Arp H.P.H. et al. // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47, N 14. P. 7704.
9. Kaczmarczyk J., Zasada F., Janas J. et al. // ACS Catalysis. 2016. Vol. 6, N 2. P. 1235.
10. Ivanova Yu.A., Sutormina E.F., Isupova I.A., Vovk E.I. // Kinet. Catal. 2017. Vol. 58, N. 6. P. 793.
11. Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Кулюхин С.А., Ершов Б.Г. // ЖПХ. 2017. Т. 90, № 3. С. 332.
12. База данных ИК спектров. IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH // <http://www.ansyco.de>. Дата посещения: 10.02.2019 г.
13. База данных NIST Standard Reference Database Number 69 // <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Дата посещения: 10.02.2019.
14. Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурнина М.В., Зефирова Н.С. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 107.
15. Энциклопедия знаний Pandia.ru. Азота окислы // <http://www.pandia.ru/135128>. Дата посещения: 10.02.2019 г.
16. Mateski A., Mateski B. // Thermochim. Acta. 2006. Vol. 446. P. 113.
17. Tada S., Yokoyama M., Kikuchi R. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, N 28. P. 14652.
18. Yan L., Ren T., Wang X. et al. // Appl. Catal. B. 2003. Vol. 45. P. 85.
19. Yan L., Zhang X., Ren T. et al. // Chem. Commun. 2002. P. 860.
20. Dacquin J.P., Lancelot C., Dujardin C. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. 2009. Vol. 91, N 3–4. P. 596.
21. Wu Y., Dujardin C., Granger P. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, N 27. P. 13989.
22. Piskorz W., Zasada F., Stelmachowski P. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, N 36. P. 18488.
23. Ohnishi C., Asano K., Iwamoto S. et al. // Catal. Today. 2007. Vol. 120. P. 145.
24. Shimizu A., Tanaka K., Fujimori M. // Chemosphere. 2000. Vol. 2. P. 425.
25. Giecko G., Borowiecki T., Gac W., Kruk J. // Catal. Today. 2008. Vol. 137. P. 403.
26. Goncalves A.A.S., Costa M.J.F., Zhang L. et al. // Chem. Mater. 2018. Vol. 30, N 2. P. 436.
27. Zasada F., Stelmachowski P., Maniak G. et al. // Catal. Lett. 2009. Vol. 127, N 1–2. P. 126.
28. Chellam U., Xu Z.P., Zeng H.C. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 650.
29. Yan L., Ren T., Wang X. et al. // Catal. Comm. 2003. Vol. 4. P. 505.
30. Снецов Е.А. // ЖПХ. 2015. Т. 88, № 9. С. 1233.
31. Komvokisa V.G., Martic M., Delimitis A. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. 2011. Vol. 103, N 1–2. P. 62.

СЕЛЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ РАДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ТОРИЯ С ТРИЛОНОМ Б НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ

© 2020 г. Н. Д. Бетенеков*

Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

*e-mail: ndbetenkov@urfu.ru

Получено 01.02.2019, после доработки 09.04.2019, принята к публикации 25.04.2019

Предложен генератор радия-224 на основе нейтрального раствора тория с трилоном Б с мольным отношением ЭДТА:торий = 4:1, изучены свойства генератора и показана его эффективность для получения радия-224 в качестве радиоактивного метки.

Ключевые слова: неорганические сорбенты, генераторы короткоживущих изотопов, радий, торий

DOI: 10.31857/S0033831120020069

В нашей предыдущей работе [1] основное внимание уделено обоснованию нового метода радионуклидной диагностики процесса сорбции с использованием подсемейства ^{224}Ra и альфа-спектрометрии, который позволяет отличать диффузию сорбата в транспортных порах от диффузии в регулярном кристаллическом теле. В экспериментах [1] и методах радиохимического анализа [2] использовали тонкослойные неорганические сорбенты $\text{MnO}_2\text{-ТАЦ}$, $\text{MnO}_2\text{-ПЭ}$ и Ra-Nucfilm .

Перспективным для выделения радия является использование неорганических сорбентов, поскольку органические иониты в условиях большого α - и γ -ионизирующего излучения изменяют свойства, что приводит к ухудшению их работы. Неорганические сорбенты в свою очередь проявляют более высокую специфичность по отношению к радию и наиболее высокую радиационную и термическую устойчивость. В качестве таких сорбентов могут выступать оксид алюминия, фосфат циркония, цеолиты, оксиды и гидроксиды многовалентных металлов.

Препараты изотопов радия ^{228}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra могут быть изготовлены в любой радиохимической лаборатории. Радий-224 может быть выделен из старых препаратов тория или радиотория (^{228}Th), предварительно выделенного из ^{228}Ra . Радий-223 можно выделить из препаратов акти-

ния. Радий-228 выделяется из ториевых препаратов совместно с радием-224, который относительно быстро распадается, и в препарате остается практически чистый ^{228}Ra .

Чтобы отслеживать поведение радия в процессе сорбции из природных вод необходимо использовать радиоактивные метки для повышения активности радия до значимого уровня. В качестве метки можно использовать любой изотоп радия. В данной работе используется изотоп ^{224}Ra . Получить данный изотоп можно с помощью изотопного генератора на основе раствора тория. Это дает возможность непрерывно извлекать постоянно накапливающийся короткоживущий радионуклид радий-224 при соблюдении соответствующих условий в течение достаточно длительного времени.

В большинстве случаев изотопные генераторы представляют собой небольшую хроматографическую колонку с поглощенным на сорбенте материнским сравнительно долгоживущим радионуклидом, при распаде которого генерируется дочерний. Выбор того или иного способа приготовления генератора зависит от физических свойств сорбента, от целей использования генератора и т. д.

Однако в некоторых случаях, особенно когда имеют дело с высокими удельными активностями или концентрациями альфа-излучателей или ког-

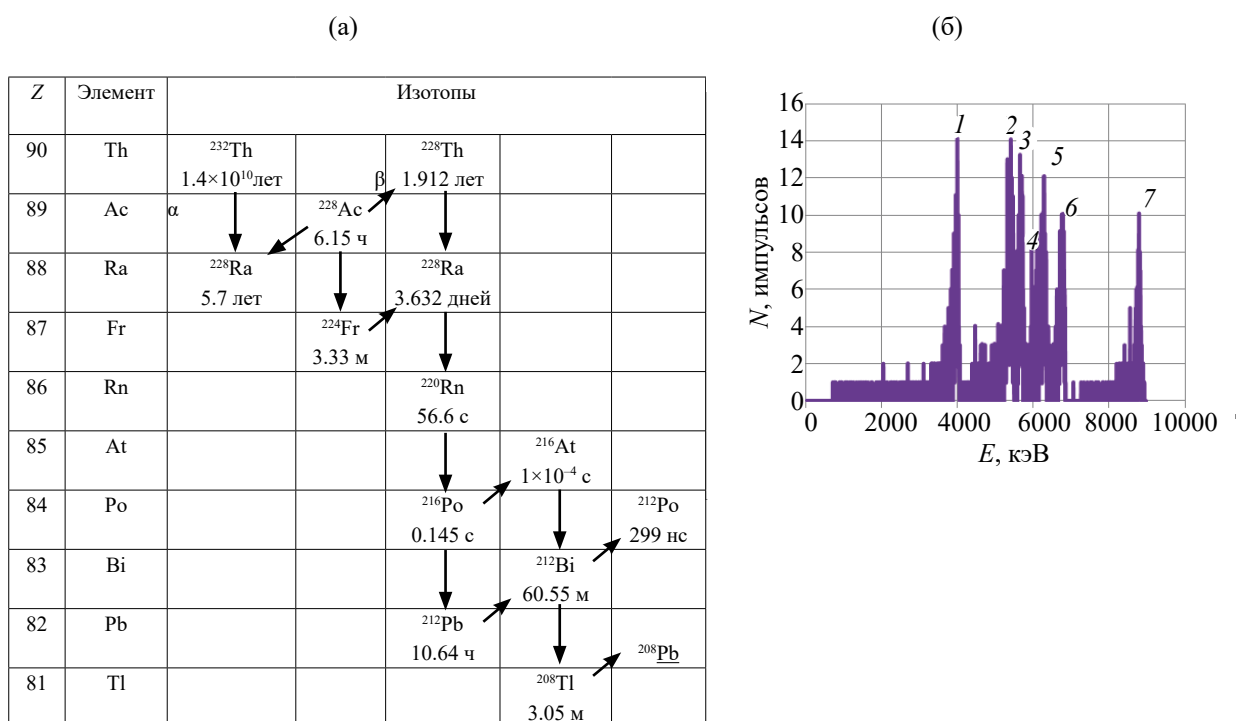
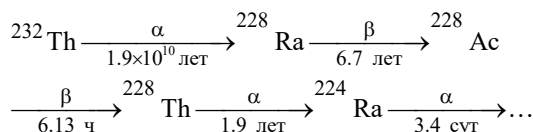


Рис. 1. (а) Семейство ^{232}Th [3], (б) Альфа-спектр 20 мкл раствора тория-232 (цифрами отмечены ППП: 1 – ^{232}Th ; 2 – ^{228}Th ; 3 – ^{224}Ra ; 4 – ^{212}Bi ; 5 – ^{220}Rn ; 6 – ^{216}Po ; 7 – ^{212}Pb).

да предполагается длительный срок эксплуатации генератора, предпочитают в качестве генератора использовать растворы с материнским изотопом с тем, чтобы избежать радиационно-химических повреждений сорбента.

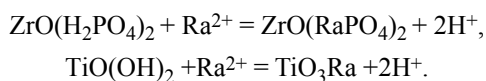
1. Генератор радия на основе раствора тория и трилона Б. Радий-224 является пятым радионуклидом ряда ^{232}Th и образуется в результате α -распада своего предшественника ^{228}Th с периодом полураспада 1.90 лет:



В ходе выполнения данной работы использовали только неорганические сорбенты, так как они проявляют более высокую специфичность по отношению к радию в нейтральных растворах, а также наиболее высокую радиационную и термическую устойчивость. Для создания нейтрального значения pH водного раствора тория использовали трилон Б для связывания тория в прочное комплексное соединение и раствор аммиака или натриевой щелочи для нейтрализации избыточной кислотности до pH 6–7.

Помимо разделения радия и тория при приготовлении изотопного генератора радия-224 ставится задача предварительного отделения ^{228}Ra , который является дочерним изотопом ^{232}Th (рис. 1а), из общего раствора. В исследовательской работе крайне нежелательно использовать столь долгоживущий изотоп (период полураспада радия-228 равен 6.7 лет).

Для отделения тория от ^{228}Ra и ^{224}Ra используют сорбент типа Т-3А. Он представляет собой гранулированный по золь-гель технологии фосфат цирконила. Т-3А работает как слабокислотный катионит, начиная со слабокислой области (pH 4–5). На стадии сорбции при pH 6–7 этот сорбент проявляет себя селективным образом по отношению к ионам радия-224 и 228. Ионы тория остаются в растворе в присутствии лигандов, с которыми они образуют прочные комплексные соединения. В качестве лиганда можно использовать трилон Б (ЭДТА).



Из уравнений реакций видно, что с увеличением концентрации H^+ -ионов, т. е. с уменьшением

ем pH, коэффициент распределения радия падает. Таким образом, сорбцию радия необходимо вести в нейтральной или слабощелочной области. Подобным образом ведут себя аналоги радия – барий, кальций [2]. При этом нужно учитывать, что значительное повышение pH раствора может привести к гидролизу тория, что при достаточно большой его концентрации приведет к образованию осадка его гидроксида.

Затем раствор тория, не содержащий ^{228}Ra , выдерживают до накопления новых количеств ^{224}Ra и проводят его сорбцию на сорбенте марки Т-5, представляющего собой гидроксид титана, отожженный при температуре 400°C . Десорбцию радия-224 проводят раствором HCl с концентрацией 1 моль/л.

Исходя из закономерностей векового и подвижного равновесия для каждой из цепочек, составляющих ряд тория-232, всегда можно вывести теоретическую зависимость активностей дочернего и материнского радионуклидов от времени в его реальных интервалах, их отношение, время, при котором активность дочернего радионуклида достигает максимального значения.

Активность дочернего радионуклида в данный момент времени при получении его из генератора находят по формуле [3]

$$A_2 = [\lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1)] A_{01} e^{-\lambda_1 t} [1 - e^{-(\lambda_1 - \lambda_2) \tau}], \quad (1)$$

где A_2 и A_{01} – активность дочернего (на момент времени t) и материнского (в начальный момент времени) изотопов соответственно; τ – время, прошедшее с момента предыдущего отделения дочернего радионуклида от материнского до настоящего времени (предполагается, что при этом дочерний радионуклид удаляется полностью): λ_1 и λ_2 – постоянные распада соответственно материнского и дочернего радионуклидов. В соответствии с этой формулой активность дочернего радионуклида нарастает, проходит через максимум, после чего убывает.

Момент времени, в который активность дочернего радионуклида после отделения от материнского достигнет максимального значения, определяется следующим выражением:

$$\tau_m = \ln(\lambda_2/\lambda_1)/(\lambda_2 - \lambda_1). \quad (2)$$

Отношение активностей дочернего радионуклида и материнского в случае подвижного равно-

весия, т. е. когда периоды полураспада дочернего и материнского изотопов соизмеримы, определяется следующим уравнением:

$$A_2/A_1 = [\lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1)] [1 - e^{-(\lambda_1 - \lambda_2) \tau}]. \quad (3)$$

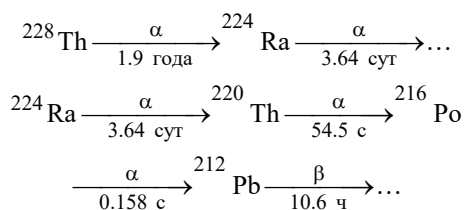
Отношение A_2/A_1 возрастает со временем τ и стремится к предельному значению:

$$(A_2/A_1)_{\text{пред}} = \lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1). \quad (4)$$

При равновесии это отношение не зависит от времени:

$$A_2/A_1 = \lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1) = \text{inv}(\tau). \quad (5)$$

Описанные выше закономерности подвижного равновесия будут выполняться для подсемейств радий-228–торий-228, торий-228–радий-224, радий-224–свинец-212, свинец-212–висмут-212:



Радионуклиды каждого из подсемейств могут вести себя в процессе сорбции по-разному, и равновесие в цепочках будет нарушаться.

В случае векового равновесия, когда ряд (семейство, подсемейство) радиоактивных превращений возглавляется долгоживущим радионуклидом, таким, что $A_1 \approx \text{inv}(t)$ в технологическом масштабе времени и $\lambda_1 \ll \lambda_k$, где k – порядковый номер любого члена этого ряда, кинетика установления этого состояния однозначно описывается следующим уравнением:

$$A_2 = A_1 (1 - 2^{-n}), \quad (6)$$

где n – отношение прошедшего времени к периоду полураспада.

Очевидно, что уже при $n = 6$ расхождение между A_2 и A_1 составляет всего лишь 1.56%, а при $n = 10$ – менее 0,1%. Таким образом, для «генетической пары» необходимым и достаточным условием наступления векового равновесия является неравенство $\lambda_2 \gg \lambda_1$ ($T_2 \ll T_1$) и практически незначимое уменьшение активности материнского радионуклида в технологическом масштабе времени, $A_1 \approx \text{const}$ (материнский радионуклид должен быть настолько долгоживущим, чтобы оправдалось понятие «векового» равновесия).

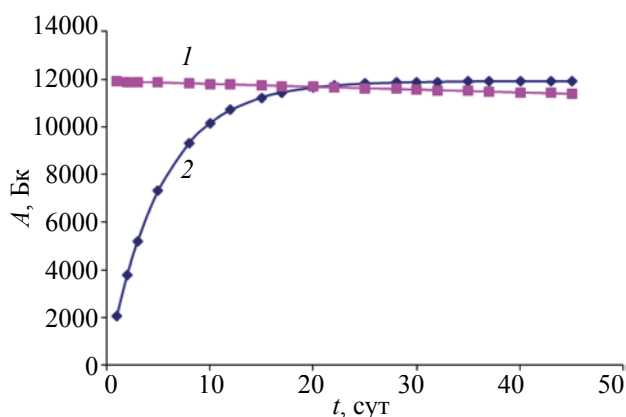


Рис. 2. Подвижное равновесие между (1) ^{228}Th и (2) ^{224}Ra .

Данный случай реализуется в ситуации, когда раствор тория после выделения радия-224 оставляют на длительное хранение.

^{224}Ra должен находиться в вековом равновесии со своим праматеринским радионуклидом ^{232}Th , так как период полураспада ^{232}Th , равный 1.89×10^{10} лет, намного больше, чем период полураспада ^{224}Ra (3.64 сут), и активность ^{232}Th не зависит от времени в условиях использования генератора, если его концентрация в растворе трилона Б не изменяется. В свою очередь, ^{224}Ra находится в подвижном равновесии со своим материнским радионуклидом ^{228}Th , так как период полураспада ^{228}Th , равный 1.9 лет, хотя и намного больше, чем период полураспада ^{224}Ra (3.64 сут), но активность ^{228}Th зависит от времени в условиях использования генератора, поскольку ^{224}Ra лишен своего более долгоживущего предшественника ^{228}Ra на стадии первого и последующих выделений радия из раствора тория. Для установления подвижного равновесия в цепочке генетически связанных радионуклидов требуется 5–6 периодов полураспада дочернего радионуклида, т.е. ^{224}Ra . В случае пары ^{228}Th – ^{224}Ra это время составляет 25 сут (рис. 2). Иначе говоря, раствор тория-232 можно использовать для выделения максимально возможной активности ^{224}Ra через каждые 25 сут после предыдущего выделения. За этот интервал времени накопления ^{228}Ra при распаде ^{232}Th в существенной степени произойти не может, а та малая часть, которая все же накопится, будет снова извлечена из раствора тория при следующей процедуре выделения радия. Поэтому сразу после начала ис-

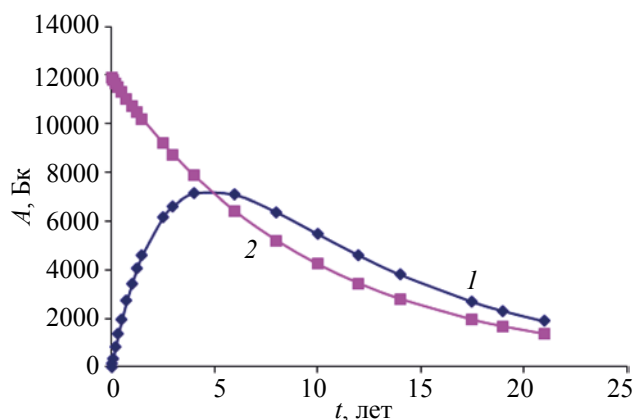


Рис. 3. Подвижное равновесие между (1) ^{228}Th и (2) ^{228}Ra .

пользования генератора существовавшее ранее равновесие в ряду ^{232}Th между головным членом ряда и ^{228}Th будет нарушено и в течение всего периода использования раствора тория в качестве генератора радия-224 восстановиться не может. Если практику выделения радия прекратить, то восстановление равновесия в ряду ^{232}Th между головным членом ряда и ^{228}Th возможно только после установления равновесия между ^{228}Ra и ^{228}Th через 20 лет согласно закономерностям подвижного равновесия (рис. 3). Соответственно, пока раствор тория используется в качестве генератора радия, максимально возможная активность ^{224}Ra упадет за два года использования генератора как минимум в два раза только за счет радиоактивного распада ^{228}Th . Все сказанное справедливо, если при хранении раствора тория и выделении радия из него не происходит потерь тория либо за счет сорбции тория стеклом посуды, в которой хранится раствор тория, либо за счет сорбции тория сорбентом (сорбентами), которые мы используем для выделения радия.

В условиях равновесия активность ^{224}Ra определяется по результатам измерения активности дочернего радионуклида ^{212}Pb с периодом полураспада 10.6 ч, который является гамма-излучателем с $E_\gamma = 238.6$ кэВ. По истечении 1.5–2 суток активность ^{212}Pb максимальна и практически равна активности ^{224}Ra . Соответственно, измеряя гамма-активность препаратов по линии с $E_\gamma = 238.6$ кэВ через это время, можно получить сведения о поведении радия-224 (рис. 4). Однако за эти же два дня произойдет частичное (примерно

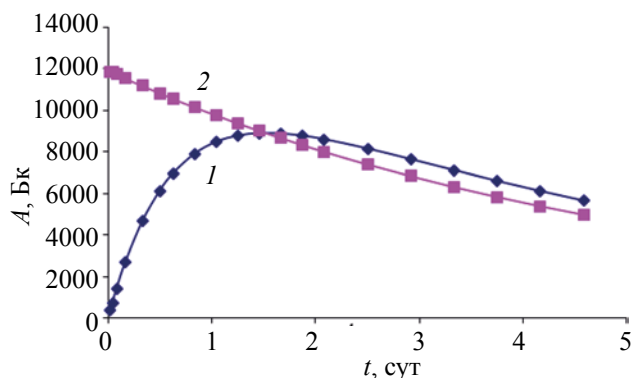


Рис. 4. Подвижное равновесие между (1) ^{224}Ra и (2) его дочерним радионуклидом ^{212}Pb .

25% от равновесной активности) накопление ^{224}Ra за счет радиоактивного распада ^{228}Th , что необходимо учитывать при расчете степени сорбции радия-224 по результатам измерения гамма-активности. При контроле за поведением ^{228}Ra по линиям в гамма-спектре ^{228}Ac подобных проблем нет, надо только дождаться установления равновесия между ^{228}Ra и ^{228}Ac , для чего требуется также двое суток. После установления радиоактивного равновесия между ^{224}Ra и его материнским радионуклидом ^{228}Th через 25 сут гамма-спектр ^{212}Pb будет характеризовать поведение ^{228}Th и ^{232}Th . За это время неравновесный с ^{228}Th ^{224}Ra распадается практически полностью, степень недораспада 0.001, что обеспечивает необходимую точность измерений активности ^{228}Th .

Исходя из полученных закономерностей можно с достаточно высокой точностью указать время, необходимое для установления радиоактивного равновесия в генетически связанных парах ^{224}Ra – ^{212}Pb и ^{228}Th – ^{224}Ra , по истечении которого следует проводить измерение скорости счета образца. Равновесие между ^{224}Ra и ^{212}Pb устанавливается через 2 сут (рис. 4); следовательно, по истечении этого периода активность ^{212}Pb характеризует активность ^{224}Ra . Чтобы отследить поведение ^{228}Th измерения гамма-активности по линии ^{212}Pb необходимо проводить через 28 сут.

Просчитав все теоретические закономерности, можно сделать вывод, что существует принципиальная возможность создания генератора радия

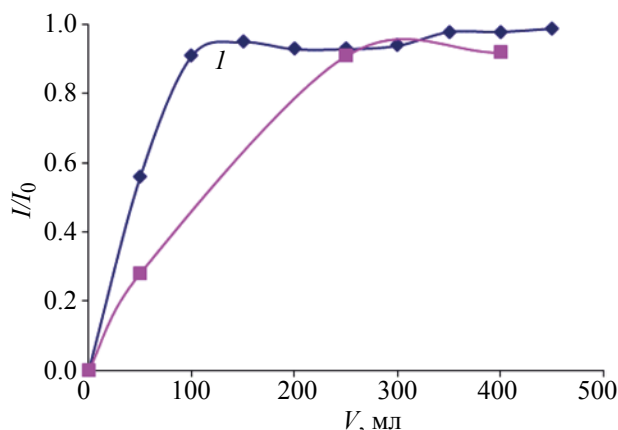


Рис. 5. Зависимость проскока радия от объема фильтра в процессе сорбции радия сорбентом Т-3А при $\text{pH} = 1.7$. Мольное соотношение ЭДТА:торий = 1:1; (1) ^{224}Ra , (2) ^{228}Ra .

подобного типа. Существует ряд условий, которые необходимо соблюдать при эксплуатации данного генератора. Во-первых, необходимо предварительное отделение ^{228}Ra ввиду его большого периода полураспада. Во-вторых, нужно подобрать оптимальные параметры генератора таким образом, чтобы минимизировать потери тория за счет возможной сорбции его используемыми сорбентами.

В целом генератор на основе тория-232, описанный в данном разделе, является перспективным для выделения радия-224. Этот метод позволяет достаточно быстро и эффективно получать необходимые количества радия-224 и использовать их в дальнейших экспериментах в качестве радиоактивных меток.

2. Изучение свойств генератора радия-224 на основе раствора тория и трилона Б. Известно, что для повышения активности радия до значимого уровня необходимо использовать радиоактивные метки. В данном эксперименте в качестве метки используется определенный объем раствора, содержащего радиоактивный изотоп радия – ^{224}Ra . Получить данный изотоп можно с помощью изотопного генератора на основе раствора тория и Трилона Б. Для того чтобы в полной мере использовать данный тип изотопного генератора для выделения радия, необходимо изучить основные его свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основной задачей данного исследования является получение выходных кривых сорбции и де-

сорбции радия и тория. Для этого нами был приготовлен свежий раствор тория-232 и трилона Б. Раствор готовили следующим образом, взяли навеску нитрата тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ массой $m = 6.010$ г, растворили эту навеску в 0.5 л раствора трилона Б (0.025 М) при комнатной температуре. Таким образом, концентрация тория в растворе составила 5.81 г Th/л. Исходное значение pH раствора 1.7, мольное соотношение ЭДТА:торий = 1:1.

Свежеприготовленный раствор тория пропустили через сорбционную колонку, при этом каждые 50 мл фильтрата отбирали в отдельную посуду и затем по истечении времени, необходимого для установления радиоактивного равновесия в генетически связанных парах $^{224}\text{Ra}-^{212}\text{Pb}$ и $^{228}\text{Th}-^{224}\text{Ra}$ (см. п. 1), измеряли скорость счета на гамма-радиометре или гамма-спектрометре. В качестве эталонного образца использовали исходный раствор, не подверженный операциям выделения, который в том же объеме, как фильтрат (50 мл), отбирали в отдельную емкость и измеряли одновременно и в одинаковой геометрии с фильтратом.

В качестве сорбента использовали сначала сорбент марки «Термоксид-3А» для полного выделения ^{228}Ra , затем «Термоксид-5» для выделения ^{224}Ra в отсутствие ^{228}Ra . Масса загружаемого сорбента 1,27 г. Скорость фильтрации составила $\nu = V/t = 2 \text{ мл}/5.5 \text{ мин} = 0.37 \text{ мл}/\text{мин}$, что соответствует $1,28 \text{ мл}/\text{мин}\cdot\text{см}^2$. Подобная скорость фильтрации является типичной для хроматографии с участием ионообменных сорбентов.

При изучении процессов сорбции необходим точный контроль pH раствора, так как от его значения зависит степень сорбции. По литературным данным [2] известно, что коэффициент распределения радия достигает 10^3 при pH 5–6. Величину pH устанавливали с помощью 20%-ного NaOH.

Перед десорбцией необходима тщательная промывка сорбента. Сначала сорбент промывали раствором Трилона Б ($V = 10$ мл) с такой же концентрацией, как в исходном растворе, затем дистиллированной водой ($V = 10$ мл).

Десорбцию проводят 1 моль/л HCl. Объем раствора HCl должен быть не менее 10–20 колоночных объемов, что составляет 20 мл. Каждые 2 мл десорбата отбирают в отдельную емкость, хранят до установления равновесия и затем измеряют на гамма-радиометре или гамма-спектрометре.

Для решения следующих задач подобным образом был приготовлен раствор тория с концентрацией $C_{\text{Th}} = 11.6$ г/л. Мольное соотношение ЭДТА:торий составило 2:1.

По полученным данным рассчитывали степень сорбции

$$S = (I_0 - I_{\text{ф-та}})/I_0, \quad (7)$$

где I_0 – скорость счета эталонного образца, имп/с, $I_{\text{ф-та}}$ – скорость счета фильтрата, имп/с.

Зная степень сорбции, можно рассчитать пропуск П:

$$П = 1 - S. \quad (8)$$

Коэффициент распределения K_d устанавливает соотношение между равновесными концентрациями радионуклида в сорбенте и растворе и рассчитывается по формуле

$$K_d = \left(\frac{S}{1 - S} \right) \left(\frac{V}{m} \right), \quad (9)$$

где V – объем фракции, мл; m – масса сорбента, г.

Количественные потери тория за счет сорбции его используемыми сорбентами можно оценить по формуле

$$C_t = [(C_0 - C_p) \cdot V]/V_c, \quad (10)$$

где C_t – содержание тория в сорбенте, г/мл; C_0 – исходная концентрация тория, равная 5.81 г/л; C_p – равновесная концентрация в растворе, равная $C_p = C_0(1 - S)$; V – объем раствора, равный 0.5 л; V_c – объем сорбента, 1.61 мл

Степень десорбции находится по формуле:

$$D_j = \left(\frac{I_j}{I_\Sigma} \right), \quad (11)$$

где D_j – степень десорбции; I_j – скорость счета одной фракции, имп/с; I_Σ – суммарная скорость счета сорбента, имп/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция и десорбция радия и тория из раствора с концентрацией тория $C_{\text{Th}} = 5.81$ г/л. Первый раз сорбцию радия и тория из раствора тория и трилона Б производили без учета pH раствора, т.е. при том значении pH, которое установилось при приготовлении раствора (в данном случае pH 1.6–1.7). В соответствии с этим получены результаты, подтверждающие, что сорбция радия на Т-3А в сильноокислой среде не идет (рис. 5).

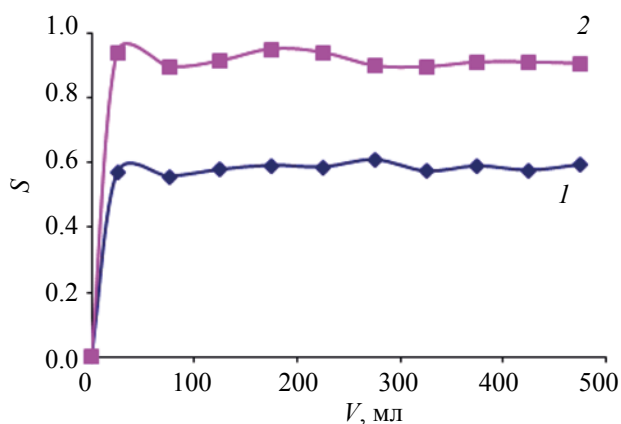


Рис. 6. Зависимость степени сорбции радия от объема фильтрата в процессе сорбции радия сорбентом Т-3А при pH=6,15, мольное соотношение ЭДТА:торий = 1:1: (1) ^{224}Ra , (2) ^{228}Ra .

Измерение скорости счета исходного раствора (I_0) и проб фильтрата ($I_{\text{ф-та}}$) производили на гамма-радиометре АТОМТЕХ по пику ^{212}Pb ($E = 239$ кэВ), характеризующего поведение ^{224}Ra , и по пику Ас-228 ($E = 911$ кэВ), характеризующего поведение ^{228}Ra .

Так как получены результаты, подтверждающие, что сорбция радия не идет в сильноокислой среде, стало необходимым повышать pH примерно до 6–7, чтобы достичь необходимого коэффициента распределения и по возможности 100%-процентной сорбции в первую очередь ^{228}Ra , так как нужно удалить этот радионуклид из раствора.

Достигнув pH 6.1–6.2, увеличив при этом мольное соотношение ЭДТА:торий до 3:1 во избежание выпадения осадка из-за нехватки связывающего торий в комплекс Трилона Б, вновь провели сорбцию на Т-3А. В данных условиях степень сорбции значительно выше и приближается к 100% (рис. 6), что подтверждает наши предположения.

Заниженные значения степени сорбции в случае радия-224 объясняются тем, что в течение 5 сут до начала измерения ^{224}Ra накопился в растворе из ^{228}Th на 50–60% от исходной активности в соответствии с законами накопления радия в случае подвижного равновесия. Исходя из этого можно сделать вывод, что сорбция радия прошла полностью, и раствор можно оставить на месяц, чтобы отследить поведение тория после установления равновесия ^{228}Th – ^{224}Ra и его количественные потери вследствие сорбции сорбентом марки Т-3А.

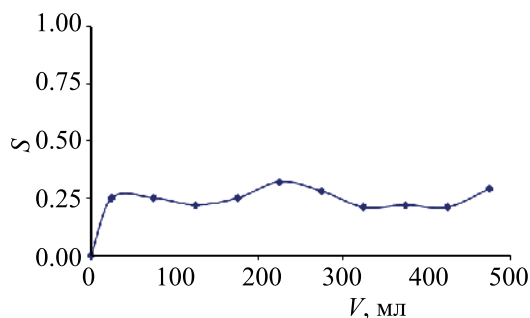


Рис. 7. Выходная кривая сорбции тория сорбентом Т-3А при pH = 6.15.

По истечении 29 дней вновь измерили фильтрат после сорбции, чтобы отследить поведение тория. За этот период устанавливается радиоактивное равновесие между ^{224}Ra и ^{228}Th (рис. 4), а значит, поведение тория характеризуется поведением радия-224, который можно отследить по пику гамма-излучения ($E_\gamma = 239$ кэВ). Пики, характеризующие ^{228}Ra , не отражают поведения тория, т.к. сам ^{228}Ra не успевает накопиться за столь незначительный период.

При использовании генератора радия на основе раствора тория и Трилона Б необходимо минимизировать потери тория за счет сорбции его сорбентами. В противном случае раствор постепенно лишается поставщика ^{224}Ra – его материнского радионуклида ^{228}Th , что в значительной степени сокращает срок службы генератора. Наблюдение за поведением тория в процессе сорбции радия дает возможность выявить потери тория и сделать их количественную оценку.

Результаты измерений занесли в таблицу и построили выходную кривую сорбции тория на Т-3А (рис. 7).

Из графика видно, что сорбция тория при данных условиях: сорбент марки Т-3А, pH = 6.2, – проходит на 25%. Как и предполагалось, происходят заметные потери тория в процессе сорбции радия. Используя предложенную выше формулу (6), рассчитали эти потери. Поскольку сорбента было 1.61 мл, то сорбент всего извлек 725 мг тория из 5.8 мг/мл раствора $\times 500$ мл = 2900 мг, тогда доля

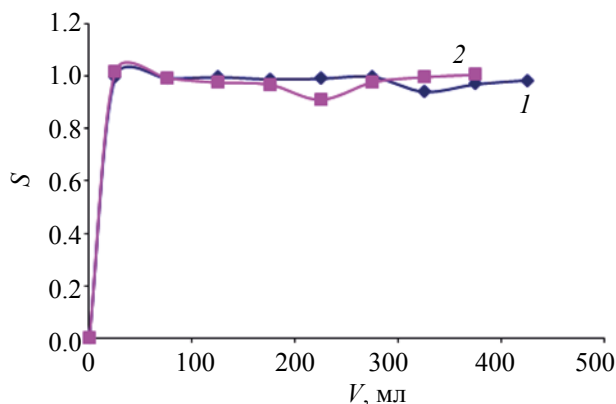


Рис. 8. Выходная кривая сорбции ^{224}Ra на сорбенте марки Т-5 при $\text{pH} = 6.15$, мольное соотношение ЭДТА:торий = 2:1: (1) Сцинт. детектор, (2) ППД.

потерянного тория $725/2900 = 0.25$ – совпадает с данными по выходной кривой.

Следующим этапом исследования является изучение сорбции ^{224}Ra из раствора тория с концентрацией 5.8 г/л, объединяющего все порции фильтрата после выделения ^{228}Ra , на сорбенте марки Т-5.

Измерения проводили для сравнения на гамма-радиометре АТОМТЕХ со сцинтилляционным детектором и на гамма-спектрометре АТСпек-4.1 с полупроводниковым детектором, который обладает наилучшими показателями: наименьшим разрешением, высокой эффективностью регистрации.

При расчете степени сорбции учли накопление ^{224}Ra за счет распада ^{228}Th . Высота колонки 5.7 см, диаметр 6 мм, соответственно $V_c = 1.61$ мл.

Результаты измерений и расчетов занесены в таблицу и построена выходная кривая сорбции ^{224}Ra на сорбенте марки Т-5 (рис. 8).

Из графика видно, что сорбция радия на сорбенте марки Т-5 идет количественно, что наблюдается при измерении скорости счета с использованием как сцинтилляционного детектора, так и полупроводникового. Эти данные позволяют предположить возможность замены сорбента Т-3А на Т-5 на первой стадии извлечения ^{228}Ra и ^{224}Ra .

По истечении 30 дней становится возможным отследить поведение тория при сорбции радия-224 на сорбенте марки Т-5.

Результаты измерений занесены в таблицу и отражены на рис. 9.

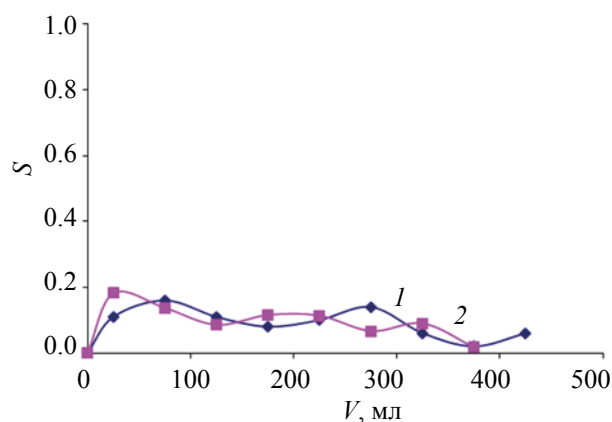


Рис. 9. Выходная кривая сорбции тория на сорбенте марки Т-5 при $\text{pH} = 6.15$, мольное соотношение ЭДТА:торий = 1:1: (1) Сцинт. детектор, (2) ППД.

Из полученных результатов видно, что сорбция тория на сорбенте марки «Термоксид-5» проходит в меньшей степени по сравнению с сорбентом марки Т-3А. В среднем около 10% тория удерживается сорбентом, что приводит к его потерям в процессе сорбции радия. В дальнейших экспериментах показано, что увеличение мольного отношения ЭДТА:торий до 4:1 позволяет снизить потери тория практически до нуля.

В случае измерений при использовании гамма-спектрометра с полупроводниковым детектором была проведена дополнительная промывка сорбента, сначала Трилоном Б той же концентрации, что в исходном растворе, затем водой. Опыты показали, что при промывке Трилоном Б удаляется лишь некоторая малая часть оставшегося радия (порядка 5%). Промывные воды не несут с собой значимых количеств радия.

Произведя сорбцию ^{224}Ra и убедившись в том, что она стопроцентная, приступили к изучению процесса десорбции. Измерение интенсивности элюата производили через 2 сут после десорбции, когда активность ^{212}Pb в точности характеризует активность ^{224}Ra . Результаты эксперимента занесли в таблицу и отразили на рис. 10.

Из графика можно сделать вывод, что десорбция радия проходит в достаточной, но неполной мере. Основная часть радия десорбируется первыми миллилитрами раствора соляной кислоты, затем степень десорбции снижается и становится практически равной нулю. При этом измерения с использованием полупроводникового детекто-

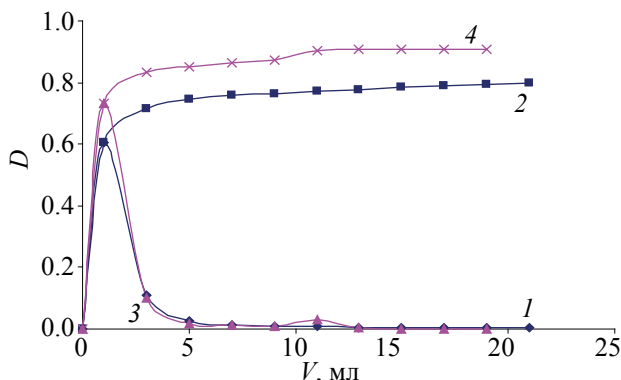


Рис. 10. Выходная кривая десорбции радия с сорбента Т-5: (1) $S_{\text{цинт. дет.}}$ (дифференц.), (2) $S_{\text{цинт. дет.}}$ (интегр.), (3) ППД (дифференц.), (4) ППД (интегр.).

ра практически повторяют предыдущий опыт со сцинтилляционным детектором. Степень десорбции по результатам измерения на гамма-спектрометре с ППД немного выше. Общая степень десорбции в случае измерений с использованием ППД $S = 0.91$, с использованием сцинтилляционного детектора $S = 0.80$. Такое различие может быть вызвано различной чувствительностью приборов с разными детекторами.

На практике удобно использовать для изготовления альфа-источников метод сорбции тонкослойными сорбентами, который позволяет совместить в одну стадию концентрирование и изготовление источника альфа-излучения. На рис. 11 показан альфа-спектр источника, изготовленного с помощью тонкослойного сорбента MnO_2 -ПЭ.

Наиболее важный вывод из анализа альфа-спектра (рис. 11) касается того, что ^{224}Ra из раствора тория извлекается с очень высокой селективностью. Об этом свидетельствует то, что в альфа-спектрах отсутствуют линии тория-232 и тория-228, нет так же и линий дочерних изотопов ^{224}Ra таких как полоний-212 и висмут-212, если полученный в результате сорбции альфа-источник измерен на альфа-спектрометре сразу после разделения фаз (рис. 1а). Наличие же в альфа-спектре пиков полного поглощения (ППП) изотопов ^{220}Rn и ^{216}Po легко объяснимо их периодами полураспада. За время подготовки альфа-источника к измерениям на спектрометре проходит около 30 мин,

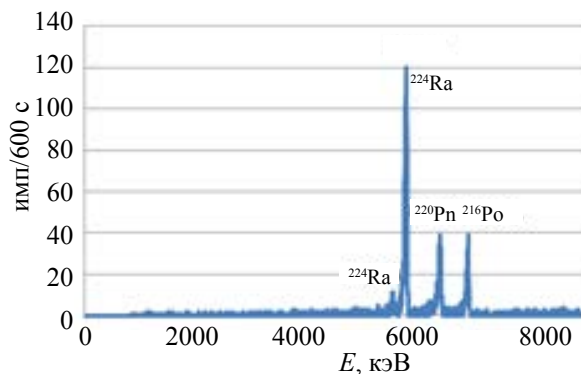


Рис. 11. Альфа-спектр концентрата ^{224}Ra через 30 мин после завершения процесса сорбции. Мольное соотношение ЭДТА:торий = 4:1.

что вполне достаточно для установления радиоактивного равновесия между ^{224}Ra и ^{220}Rn , ^{216}Po .

В ходе работы был разработан метод получения радиоактивной метки радия-224 с помощью генератора на основе раствора тория и Трилона Б. Изучены свойства данного генератора, и предложены оптимальные условия его работы: pH исходного раствора на уровне 6–7, мольное соотношение ЭДТА : торий 4:1, оптимальная концентрация тория в исходном растворе не более 12–15 г/л. Установлено, что при мольном соотношении ЭДТА : торий 4:1 сорбция радия проходит селективно и не происходит потерь тория.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетенеков Н.Д. // Радиохимия, 2018, т. 60, N 5, с. 472.
2. Семенцев В.С., Бетенеков Н.Д., Томашова Л.А. // Вода: химия и экология. 2017. № 8. с. 72.
3. Егоров Ю.В., Бетенеков Н.Д., Пузако В.Д. Радиоактивность и смежные проблемы. Часть 1. (Физические основы радиоактивности). Екатеринбург. УГТУ-УПИ, 2000. 130 с.
4. Бетенеков Н.Д. Избранные главы курса Радиохимия: учебник для вузов. М.: ЛитРес: Самиздат, 2018. 220 с.

СОРБЦИЯ РАДИЯ ИЗ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ

© 2020 г. Н. Д. Бетенеков*

Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

*e-mail: ndbetenekov@urfu.ru

Получено 01.02.2019, после доработки 09.04.2019, принята к публикации 25.04.2019

С использованием радия-224, выделенного из генератора, представляющего собой раствор тория и трилона Б с рН 6.5-7.0 (мольное соотношение 4:1), изучена сорбция радия из водопроводной воды неорганическими сорбентами марки Т-3А, Т-5(400) и Т-5 (MnO_2) в динамических и статических условиях.

Ключевые слова: неорганические сорбенты, генераторы короткоживущих изотопов, радий, торий

DOI: 10.31857/S0033831120020070

В литературе отсутствуют сведения о сорбции радия сорбентами марки Термоксид. В то же время из анализа характеристик этих сорбентов следует ожидать их высокой специфичности по отношению к радию и другим радионуклидам радиоактивных семейств урана и тория. В то же время среди источников водоснабжения Екатеринбурга широко используют воду из глубоководных скважин, в которых можно ожидать повышенные содержания изотопов радия и других радионуклидов радиоактивных семейств урана и тория. В данной статье предпринята попытка восполнить этот пробел.

Для решения поставленной задачи по изучению сорбции радия использовали водопроводную воду г. Екатеринбурга. Предварительно воду отстаивали и отфильтровывали для удаления механических взвесей и железа, насколько это возможно. Фильтрацию проводили через обычный бумажный фильтр. Так как содержание радия в водопроводной воде слишком мало для прямого определения, а пропускание меченого радиоактивного раствора и, соответственно, накопление большого уровня активности в фазе сорбента противоречит требованием радиационной безопасности, необходимо было внести стабильный изотоп ближайшего по химическим свойствам аналога радия – бария. Опыты проводили в несколько этапов.

Динамические эксперименты. Методика экспериментов. На первом этапе объем отфиль-

тованной водопроводной воды составил 20 л. Задаваемая концентрация бария в воде 1 мг/л. Барий вводили в виде соли $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Исходное значение $pH_{исх} = 7.95$.

Раствор из канистры подавали на три колонки, загруженные тремя сорбентами: Т-3А, Т-5 и Т-5 (MnO_2) соответственно. Их влажность составляла 37.2, 1.4 и 8.4% соответственно.

Исходные данные по этим сорбентам приведены в табл. 1.

После пропускания определенного объема воды через каждую колонку (примерно 1 л) в каждую колонку подавали определенный объем (10 мл) раствора радия-224 в качестве радиоактивной метки.

Для того чтобы получить радиохимически чистый радий-224, его выделение из раствора тория и Трилона Б выполняли в соответствии с рекомендациями [1] по следующей схеме.

Таблица 1. Исходные данные по используемым сорбентам

Сорбент	Т-3А	Т-5	Т-5 (MnO_2)
Масса сорбента, г	1.300	1.27	1.38
Высота загрузки h , см	6.00	6.00	6.50
Диаметр колонки d , см	0.60	0.60	0.60
Объем загруженного сорбента V_c , мл	1.69	1.69	1.84

Сорбция радия из раствора тория ($V = 0.5$ л) на сорбенте Т-5 (масса сорбента 1 г) в динамических условиях. Промывка сорбента сначала Трилоном Б (10 мл), затем водой (10 мл). Десорбция соляной кислотой 1 М, $V = 20$ мл. Выпаривание элюата радия-224 до сухого остатка на песчаной бане. Измерение скорости счета сухого остатка на гамма-спектрометре. Время измерения 300 с. Выщелачивание сухого остатка водой из канистры в объем 40 мл (или какой либо другой определенный объем). Измерение pH раствора. Если pH находится в кислой области, то раствор необходимо нейтрализовать до pH 5.0–5.5. При этом возможно выпадение осадка гидроксидов титана и тория. Осадок необходимо отфильтровать с помощью бумажного фильтра «синяя лента». Раствор нейтрализовали до pH 7.5–8.0 (pH воды). Измеряли скорость счета раствора с целью проверки, насколько полно выщелачивается осадок. Подача раствора на колонки (предварительно раствор делили на 4 равные части, три из которых подавали на колонки, а четвертую оставляли в качестве эталона).

Промывка сорбента раствором Трилона Б необходима для того, чтобы по возможности вымыть торий с фазы сорбента, который сорбировался вместе с радием. Торий с Трилоном Б образует прочные комплексы. Как показывают эксперименты, именно на данной стадии отделяется большое количество сорбированного вместе с радием тория.

Выпаривание проводится, чтобы снизить кислотность будущего раствора, так как десорбция проводится соляной кислотой, значение pH элюата без выпаривания находится в кислой области. Чтобы оценить степень выщелачивания сухого радиоактивного остатка, в ходе эксперимента дополнительно проводили измерения сухого остатка раствора после выщелачивания и пустого стакана из-под этого раствора. Опыты показали, что среднее значение степени выщелачивания радиоактивного сухого остатка водопроводной водой с содержанием бария до 10 мг/л объемом 40 мл составляет 96.4%. Это означает, что радий в достаточной мере переходит в раствор. Содержание тория и трилона Б в растворе радиоактивной метки можно оценить лишь качественно на уровне следовых количеств.

Также в процессе эксперимента после каждого выделения радия из раствора тория и Трилона

Б измеряли скорость счета сорбента, фильтра и промывных вод после наступления радиоактивного равновесия. Полученные данные подтверждают наличие радия в осадках. Это означает, что он соосаждается с осадками гидроксида тория или гидроксида титана, образовавшимися в процессе нейтрализации раствора выщелачивания. При промывке небольшая часть радия вымывается водой и трилоном Б, еще часть остается в сорбенте за счет неполной десорбции.

Измерение скорости счета фильтра, промывных вод и сорбента через 30 сут (в момент установлении радиоактивного равновесия радия и тория-228) позволяет сделать выводы о том, что образующийся осадок содержит гидроксид тория. Достаточно много тория содержится в промывных водах, что говорит о том, что Трилон Б вымывает торий из сорбента.

Таким образом, использовалась следующая методика исследования сорбции радия неорганическими сорбентами из водопроводной воды.

Пропускают водопроводную воду, содержащую барий в качестве неизотопного носителя радия, через колонки в объеме около 1 л. В каждую колонку подают раствор, содержащий радий-224, в объеме 10 мл (предварительно остатки воды спускают до уровня сорбента). Элюат собирают в отдельную емкость и оставляют для установления равновесия $^{224}\text{Ra} \rightarrow ^{212}\text{Pb}$ (2–3 сут). Снова через колонку пропускают заданный объем водопроводной воды, содержащей барий. После пропускания заданного объема водопроводной воды на колонки подают по 10 мл меченой воды. Последовательные циклы выполняют до завершения эксперимента.

При организации фильтрации водопроводной воды через колонки, и соответственно, сорбции радия на сорбентах скорость фильтрации устанавливали на уровне 1 капля за 10 с. С такой скоростью раствор в объеме 5 мл проходит через колонку в среднем за 8.5 мин. Следовательно, можно определить скорость фильтрации в мл/мин: $v = V/t = 2.08$ мл/(мин·см²) с учетом того, что диаметр колонок $d = 6$ мм, площадь сечения 0.2826 см².

Такая скорость является типичной для хроматографии с участием ионообменных сорбентов.

На втором этапе весь эксперимент проводили по той же схеме, за исключением того, что концентрацию бария в водопроводной воде повысили до

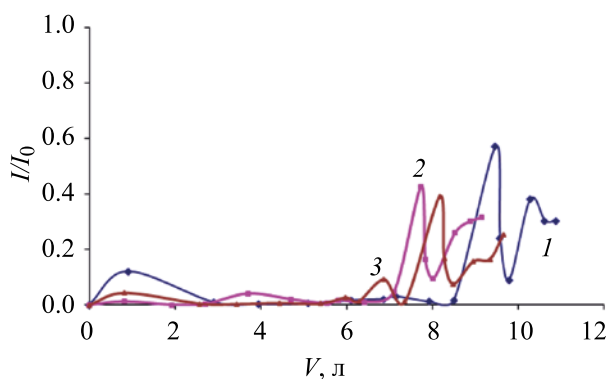


Рис 1. Зависимость проскока радия через загрузку сорбентов (1) Т-3А, (2) Т-5, (3) Т-5 (MnO_2) от пропускаемого объема воды.

10 мг/л. Общий объем воды с заданной концентрацией составил 5 л. Исходное значение $pH_{исх} = 7.67$.

На следующем этапе намеревались еще повысить концентрацию бария, но опыт показал, что в этом случае барий в водопроводной воде выпадает в осадок. Максимальная концентрация бария, которую удалось достичь, составила 11.7 мг/л. Это значение было определено методом рентгенофлуоресцентного анализа. Объем водопроводной воды с соответствующей концентрацией 3.5 л.

Далее готовили раствор с концентрацией 10 мг/л. Объем 5 л, $pH_{исх} = 7.83$.

Обработку экспериментальных данных проводили по формулам:

$$P = I_i/I_0, \quad (1)$$

где P – проскок радия через загрузку сорбента; I_i – скорость счета фильтрата, имп/с; I_0 – скорость счета эталона, имп/с;

$$S = 1 - P, \quad (2)$$

где S – степень сорбции;

$$B_1 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n I_i V_i}{\sum_{i=1}^n I_{0i} V_i}, \quad (3)$$

где B_1 – общий выход (степень извлечения) на стадии сорбции; I_i – скорость счета фильтрата, имп/с; V_i – объем фракции при сорбции ($V_i = 10$ мл); I_{0i} – скорость счета эталона, имп/с; n – число фракций ($n = 15$);

$$ДОЕ = m_{Ba}/m_{сорб}, \quad (4)$$

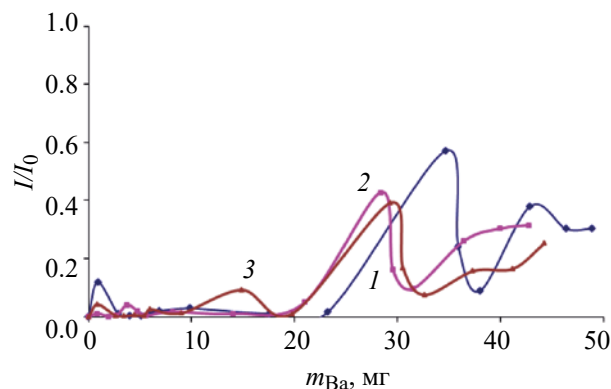


Рис 2. Зависимость проскока радия через загрузку сорбентов (1) Т-3А, (2) Т-5, (3) Т-5 (MnO_2) от массы бария.

где $ДОЕ$ – достигнутая динамическая емкость сорбента, мг Ва/мг сорбента; m_{Ba} – масса поглощенного бария, мг; $m_{сорб}$ – масса сорбента, мг;

$$K_{конц} = B_1 \cdot V_{пр}/m_{сорб}, \quad (5)$$

где $K_{конц}$ – коэффициент концентрирования, мл/г; $V_{пр}$ – объем пробы, мл; $m_{сорб}$ – масса сорбента, г.

В начале всех экспериментов определяли влажность сорбентов. Для этого на аналитических весах взвешивали навески каждого из сорбентов массой $m_0 = 1$ г. Помещали сорбенты массой m_0 в фарфоровые тигли и прокаливали в печи при $110^\circ C$ 3 ч. Затем определяли массу высушенного сорбента m_i и рассчитывали влажность по формуле

$$C_b = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \times 100\%. \quad (6)$$

Сорбция радия в динамических условиях. Как уже было сказано, в эксперименте использовали три марки сорбентов: Т-3А, Т-5, Т-5 (MnO_2).

По полученным экспериментальным данным построили графики (рис. 1, 2) в координатах $I/I_0 - V$, где отношение I/I_0 характеризует проскок радия через загрузку колонки, V – суммарный объем жидкости, пропущенной через колонки, и в координатах $I/I_0 - m_{Ba}$, характеризующих зависимость проскока радия от массы бария, поглощенного сорбентом.

Из рис. 1 и 2 видно, что в первых объемах фильтрата (не менее 6 л), когда концентрация нерадиоактивного аналога радия – бария в пропускаемой водопроводной воде составляла 1 мг/л, для всех трех сорбентов наблюдается близкое к 100% извлечение радия. С увеличением концентрации бария в

Таблица 2. Данные по емкости сорбентов и коэффициентам концентрирования

Параметр	Т-3А	Т-5 (400°C)	Т-5 (MnO ₂)
ДОЕ, мг Ва/г сорбента	37.57	33.66	33.05
$K_{\text{конц}}$, мл пробы/г сорбента	7617	6521	6335
Выход на стадии сорбции B_1	0.86	0.89	0.91

пропускаемой воде до 10 мг/л проскок радия через колонку в следующих порциях фильтрата начинает расти и достигает 40% для сорбентов Т-5 и Т-5 (MnO₂) и 60% – для Т-3А. Дальнейшее снижение проскока связано с временным прекращением эксперимента из-за его большой длительности.

Данные наблюдения позволяют предположить, что в процессе сорбции радия неорганическими сорбентами значительную роль играет процесс внутридиффузионного торможения. За период остановки эксперимента происходит высвобождение поверхностных наиболее доступных сорбционных центров за счет диффузии радия вглубь гранулы сорбента, и при возобновлении эксперимента проскок радия в фильтрат снова уменьшается.

После возобновления опытов проскок снова начинает расти, что говорит о близости сорбентов к насыщению. Исходя из данных можно предположить, что емкость сорбента Т-3А окажется несколько ниже по сравнению с другими сорбентами, так как на один и тот же момент времени проскок радия через этот сорбент на 20% больше. Однако в рамках данного эксперимента полного насыщения сорбентов радием достичь так и не удалось.

Предполагая, что радий является полным аналогом бария, по полученным данным становится возможным оценить достигнутую емкость сорбентов по барию (радию) и коэффициент концентрирования [2] (табл. 2).

Однако окончательное заключение можно сделать лишь при достижении 100%-ного насыщения сорбентов, что требует дальнейшего проведения экспериментов. Следует отметить высокие значения коэффициентов концентрирования (не менее 6×10^3 мл/г), что свидетельствует в пользу высокой специфичности неорганических сорбентов по отношению к радю.

Десорбция радия в динамических условиях. Десорбцию радия проводили 1 моль/л HCl. Объем раствора HCl, пропускаемого через колонку в качестве элюента, должен быть не менее 10–20 колоночных объемов, что составляет приблизительно

20 мл. Каждые 2 мл фильтрата отбирали в отдельную емкость с плотно закрывающейся крышечкой и оставляли в течение 2–3 сут для установления радиоактивного равновесия, после чего измеряли на гамма-спектрометре со сцинтилляционным детектором.

Экспериментальные данные обрабатывали по формулам:

$$D_j = \frac{I_j}{\sum_{i=1}^n I_i + I_{\text{сорб}}}, \quad (7)$$

где D_j – степень десорбции; I_j – скорость счета одной фракции, имп/с; $I_{\text{сорб}}$ – скорость счета сорбента, имп/с;

$$B_2 = \sum_{j=1}^m D_j, \quad (8)$$

где B_2 – выход (степень извлечения) на стадии десорбции, m – число фракций при десорбции ($m = 7$);

$$B_{\text{общ}} = B_1 \cdot B_2, \quad (9)$$

где $B_{\text{общ}}$ – выход радия в сорбционном процессе в целом.

Из представленных экспериментальных и расчетных данных (рис. 3) видно, что при элюировании радия с сорбентов всех трех марок раствором 1 моль/л HCl полного вымывания радия не происходит. Выход радия в фильтрат для Т-3А составляет 62%, для Т-5 – 63%, для Т-5(MnO₂) – 58%. Основное количество радия вымывается первыми порциями элюента. Далее вымывание радия происходит очень медленно.

Из вышесказанного следует, что для достижения более эффективной десорбции необходимо продолжить поиск условий вымывания радия. При последующих попытках проведения десорбции возможно увеличение концентрации кислоты, используемой в качестве элюента, до 2–4 моль/л.

Общий выход радия в сорбционном процессе в целом составил: для Т-3А – 54%, для Т-5 – 56%, для Т-5(MnO₂) – 53%. Эти результаты свидетельствуют о том, что в целом в динамических условиях все сорбенты ведут себя одинаково.

Статические эксперименты. Сорбция в статических условиях исключает направленное движение сорбента и очищаемого раствора относительно друг друга и предполагает временный разовый контакт фаз (при перемешивании) с последующим их разделением.

Проблема при изучении процессов сорбции радия в статических условиях заключается в ко-

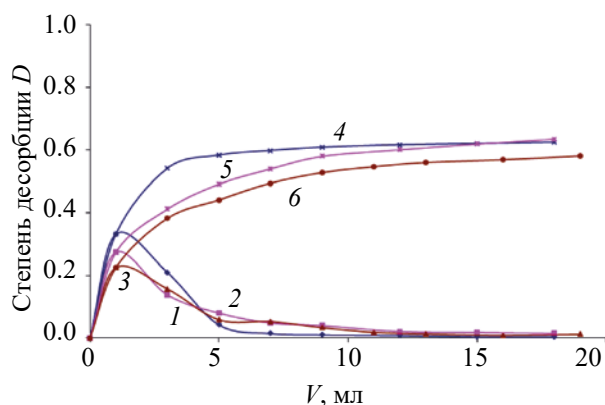


Рис. 3. Дифференциальные и интегральные выходные кривые десорбции радия в динамических условиях: (1) Т-3А (дифференц.), (2) Т-5 (дифференц.), (3) Т-5(МnO₂) (дифференц.), (4) Т-3А (интегр.), (5) Т-5 (интегр.), (6) Т-5(МnO₂) (интегр.).

ротком периоде полураспада ²²⁴Ra, используемого в качестве радиоактивной метки (3.6 сут). Из-за этого возникают сложности с измерением его скорости счета через продолжительный период времени.

Так как и эталон, и растворы, отделенные от сорбентов, измеряли каждый раз одновременно, накопление и распад шли одинаково, поэтому пересчета, учитывающего распад радия-224, не производили.

Влияние типа сорбента и времени контакта фаз на сорбцию радия. Для исследования поставленной задачи была подготовлена метка радия по способу, описанному выше. Для выщелачивания сухого остатка использовали отфильтрованную водопроводную воду с концентрацией стабильного аналога радия (бария) 3.5 мг/л объемом 80 мл. После выщелачивания раствор отфильтровали и установили значение pH раствора на уровне 7.03, что соответствует pH водопроводной воды.

Полученный раствор разделили на 4 одинаковых порции по 20 мл, каждую из которых налили в отдельную емкость. Все емкости были одинаковой геометрии с плотно закрывающимися крышками. Затем одну порцию раствора оставляли в качестве эталона, а в оставшиеся добавляли по навеске сорбента массой 40 мг. Для сравнения взяты навески трех сорбентов: Т-3А, Т-5, Т-5 (MnO₂).

Плотно закрытые колбы ставили на лабораторный встряхиватель и оставляли на 3 сут. Затем проводили первое измерение скорости счета эта-

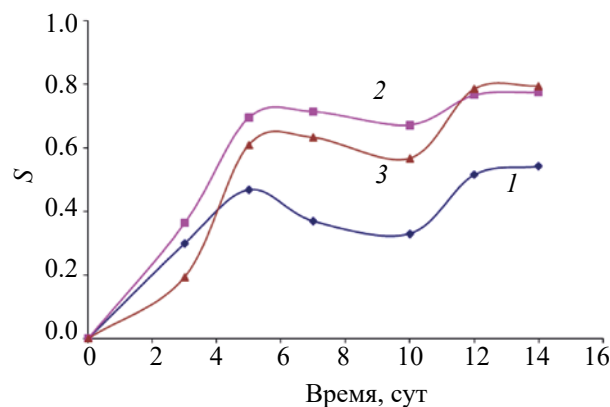


Рис. 4. Зависимость сорбции радия сорбентами (1) Т-3А, (2) Т-5 и (3) Т-5 (MnO₂) от времени контакта фаз в статических условиях.

лона и растворов после предварительного разделения фаз, далее вновь ставили на лабораторный встряхиватель до следующего измерения.

Измерения проводили через 3, 5, 7 сут контакта фаз. На седьмой день в каждую емкость добавляли радиоактивную метку объемом 5 мл, после чего растворы вновь оставляли до наступления равновесия. Следующие измерения скорости счета проводили на 10-й, 12-й и 14-й день после начала эксперимента.

Результаты сорбции представлены на рис. 4. По результатам эксперимента видно, что сорбент марки Т-3А заметно уступает остальным сорбентам по достигнутому значению степени сорбции радия. В случае всех трех сорбентов сорбционное равновесие достигается по истечении 4–5 сут; следовательно, для получения равновесных характеристик все измерения желательнее проводить через данный промежуток времени.

Влияние pH на сорбцию радия в статических условиях. Для проведения эксперимента в случае каждого сорбента готовили серию растворов с pH от 2 до 8. Для подготовки каждой серии использовали 6 фторопластовых пробирок с крышечками.

Для исследования поставленной задачи использовали отстоянную и отфильтрованную водопроводную воду Екатеринбурга, в которую предварительно был внесен барий в виде соли BaCl₂·2H₂O. Концентрация бария 10 мг/л.

Выделение радия с целью получения радиоактивной метки проводили по описанному выше способу. Выщелачивание сухого остатка, содержащего радий-224, проводили подготовленной во-

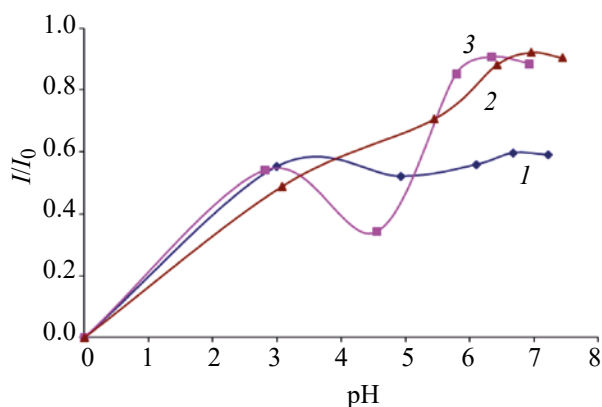


Рис. 5. Зависимость сорбции радия сорбентами (1) T-3A, (2) T-5 и (3) T-5 (MnO₂) от pH, время контакта фаз 5 сут.

допроводной водой в объеме 70 мл. Такой объем необходим для приготовления серии растворов с заданными значениями pH в случае каждого сорбента. Измеряли исходное значение pH полученного меченого радиоактивного раствора.

После измерения кислотности раствора из него отбирали первые 11 мл, наливали их в подписанную фторопластовую пробирку и оставляли в качестве эталонного образца. Затем с помощью растворов NaOH или HCl устанавливали pH от 2 до 8, отбирали следующие 11 мл и наливали их в другую пробирку с подписанным значением pH. Далее по той же схеме устанавливали другие значения pH в заданном диапазоне и наливали по 11 мл в оставшиеся 4 пробирки.

На аналитических весах взвешивали 5 навесок сорбента определенной марки по 50 мг каждая. Сорбент помещали во все фторопластовые пробирки за исключением той, в которой находится эталонный раствор.

Пробирки устанавливали на лабораторный встряхиватель для установления сорбционного равновесия. Через 2–3 сут определяли равновесное значение pH_p в каждой колбе. Затем измеряли скорость счета в каждой пробирке на сцинтилляционном гамма-спектрометре в течение 200 с.

Коэффициент распределения K_d и степень сорбции S рассчитывали так же, как в предыдущих экспериментах. Результаты приведены на рис. 5.

Ход зависимости степени сорбции радия от pH в случае сорбента марки T-5 повторяет ход кривой титрования данного сорбента. Минимум на кривой сорбции радия сорбентом T-5 подтверждает амфотерные свойства данного сорбента, а также может свидетельствовать о наличии различного рода сорбционных центров. В случае T-5 с нанесенным на него слоем MnO₂ подобного минимума не наблюдается, что может быть связано с тем, что слой MnO₂ препятствует сорбции радия на определенных сорбционных центрах, работающих в области pH около 5. Увеличение сорбции радия с увеличением pH связано с увеличением степени диссоциации ионообменных центров сорбента и снижением конкуренции со стороны ионов водорода при уменьшении кислотности раствора. Максимальное извлечение целевого компонента в твердую фазу наблюдается при pH 6–7, что совпадает с литературными данными. В этой же области pH с увеличением времени контакта фаз от 3 до 5 сут наблюдается систематическое увеличение коэффициента распределения радия от величин, близких к 10² мл/г, к величинам на уровне 10³ мл/г. Это еще раз подтверждает, что по истечении 5 сут достигается сорбционное равновесие системы, и величина степени сорбции извлечения радия приближается к максимальному значению (100%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс сорбции радия-224 неорганическими сорбентами марок T-3A, T-5 (400°C) и T-5 с нанесенным слоем MnO₂ в динамических и статических условиях в зависимости от времени и кислотности раствора. Полученные результаты свидетельствуют, что сорбенты марок T-5 и T-5 (MnO₂) на основе гидроксида титана являются перспективными для сорбционного концентрирования радия-224 из природных вод в методах их радиохимического анализа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 2018, т. 60, N 5, с. 472.
2. Шарыгин Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 300 с.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ НАНОФИЛЬТРАЦИИ

© 2020 г. В. О. Каптаков, В. В. Милютин*, Н. А. Некрасова, П. Г. Зеленин,
Ю. О. Захарова, А. Ф. Селиверстов

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071, г. Москва, Ленинский пр., д.31, корп. 4.
e-mail: vmilyutin@mail.ru

Получена 18.02.2019, после доработки 03.03.2019, принята к публикации 12.03.2019

Исследовано извлечение из водных растворов оксалат- и этилендиаминтетраацетат (ЭДТА)-ионов, анионных (АПАВ) и неионогенных (НПАВ) поверхностно-активных веществ, а также комплекса Со(III) с ЭДТА методом наночистоты (НФ). Показано, что с использованием полимерной НФ мембраны удается извлекать 98–99% НПАВ и ЭДТА, 85–90% АПАВ и оксалат-ионов и 76–97% комплекса Со(III)-ЭДТА. Показана возможность эффективного извлечения ЭДТА и оксалат-ионов НФ мембраной при варьировании рН раствора в диапазоне 1–13 и концентрации нитрата натрия от 0 до 150 г/дм³. Сделан вывод о перспективности использования метода наночистоты для эффективного удаления различных органических комплексобразующих и поверхностно-активных веществ, а также комплекса Со(III)-ЭДТА из растворов сложного солевого состава.

Ключевые слова: наночистота, полимерная мембрана, органические соединения, извлечение, водные растворы

DOI: 10.31857/S0033831120020082

ВВЕДЕНИЕ

В составе жидких радиоактивных отходов (ЖРО) низкого и среднего уровня активности кроме неорганических компонентов, как правило, присутствуют различные органические соединения, в частности, органические комплексобразующие и поверхностно-активные вещества. Основным источником поступления органических веществ в ЖРО являются дезактивационные растворы и воды санпропускников [1].

При переработке ЖРО присутствие органических соединений негативно сказывается на эффективности их очистки осадительными, сорбционными, мембранными и термическими методами, а также влияет на прочность цементного компаунда на стадии цементирования радиоактивных отходов.

Для очистки ЖРО от органических соединений используют в основном методы, основанные на химическом окислении перманганатом калия

или пероксидом водорода [1,2], озоном [3], гидротермальном каталитическом окислении [4], а также разрушение под действием УФ излучения [5]. Вышеперечисленные методы не лишены ряда недостатков: их применение связано с использованием коррозионно-активных и токсичных реагентов, требует сложного аппаратного оформления, происходит образование большого количества вторичных радиоактивных отходов.

Мембранные методы очистки растворов и сточных вод (обратный осмос, ультра-, микро- и наночистота) в значительной мере лишены вышеперечисленных недостатков. В предыдущих работах [6, 7] была показана возможность использования метода наночистоты для удаления ионов различных металлов и радионуклидов из водных растворов различного состава.

Настоящая статья посвящена изучению возможности извлечения из растворов различных ор-

ганических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ с использованием полимерной нанофильтрационной мембраны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения извлечения органических соединений из растворов методом нанофильтрации (НФ) использовали нанофильтрационную полимерную мембрану производства компании «РМ Нанотех» (Владимир, Россия). Мембрана имеет многослойную структуру, состоящую из полиэфира, полисульфонамида и полипиперазинамида. Размер пор НФ мембраны составляет 1–2 нм, рабочий диапазон – рН 1–12 (при 20–25°C), максимальная рабочая температура – 45°C.

Методика проведения экспериментов заключалась в приготовлении модельного раствора с последующим пропусканием его через НФ модуль. Процесс НФ проводили при постоянном давлении на мембране, равном 6.5–7.0 атм, в режиме циркуляции, когда потоки концентрата и фильтрата возвращаются в одну и ту же ёмкость. По результатам анализа периодически отбираемых проб фильтрата после мембраны рассчитывали значение задерживающей способности (R) НФ мембраны по соответствующему компоненту по формуле:

$$R = (1 - C_{\text{ф}}/C_0) \times 100\%,$$

где $C_{\text{ф}}$, C_0 – концентрация компонента в фильтрате после мембраны и в исходном растворе соответственно.

В работе изучали задерживающую способность НФ мембраны по оксалат- и этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) ионам, а также по анионным и неионогенным поверхностно-активным веществам (АПАВ и НПАВ соответственно). В качестве АПАВ использовали додецилбензолсульфонат натрия, в качестве НПАВ – вспомогательное вещество ОП-10 – продукт обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена.

Концентрацию ЭДТА в растворах в области высоких концентраций (более 1 г/дм³) определяли методом титрования нитратом висмута [8], оксалат-ионов – перманганатометрическим методом [9]. Более низкие концентрации ЭДТА и оксалат-ионов определяли фотометрическим методом по ослаблению окраски комплекса железа(III) с сульфосалициловой кислотой. Концентрации АПАВ и НПАВ определяли фотометрическим методом [8].

Извлечение органических компонентов проводили из растворов, содержащих фоновый электролит – нитрат натрия с концентрацией 10 г/дм³. При изучении зависимости задерживающей способности (R) НФ мембраны от концентрации органического компонента готовили раствор с максимальной концентрацией соответствующего вещества, который затем разбавляли раствором фонового электролита. При изучении зависимости R от рН корректировали значение рН исходного раствора путем добавления разбавленных растворов азотной кислоты или гидроксида натрия. При определении влияния концентрации нитрата натрия в исходный раствор вносили навески сухого нитрата натрия и перемешивали до полного растворения соли.

Кроме вышеперечисленных органических соединений в работе изучали задержание НФ мембраной комплекса Со(III) с ЭДТА. Комплекс готовили путем добавления нитрата кобальта(II) в раствор состава, г/дм³: ЭДТА 1.5, NaNO₃ 10, рН 10 с последующим барботированием воздухом в течение 16 ч до полного окисления Со(II) до Со(III) в составе комплекса с ЭДТА [10]. Степень задержания комплекса Со(III)–ЭДТА определяли путем измерения концентрации Со в исходном растворе и в фильтрате. Концентрацию кобальта определяли фотометрическим методом с использованием роданида аммония [11] после разрушения комплекса кипячением с концентрированной азотной кислотой.

Для приготовления модельных растворов использовали дистиллированную воду и реагенты квалификации ч.д.а. или х.ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения зависимости задерживающей способности (R) НФ мембраны от исходной концентрации различных органических соединений представлены на рис. 1.

Полученные результаты показали, что максимальная задерживающая способность НФ мембраны наблюдается для НПАВ (ОП-10) и ЭДТА. Во всем исследованном диапазоне концентраций значение R остается на одном уровне и составляет 98–99%. Аналогичная зависимость наблюдается для оксалат-ионов и АПАВ (додецилбензолсульфонат натрия), однако абсолютные значения R для этих компонентов несколько ниже (85–90%).

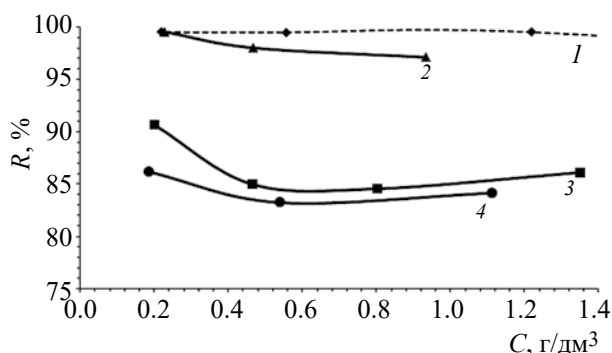


Рис. 1. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны от исходной концентрации органических соединений: 1 – НПАВ (pH 7.5), 2 – ЭДТА (pH 5.3). 3 – АПАВ (pH 10.5), 4 – $C_2O_4^{2-}$ (pH 10.0).

Наблюдаемые явления связаны, по-видимому, с размерами молекул или ионов задерживаемых компонентов, а также со спецификой их взаимодействия с поверхностью полимерной мембраны.

В связи с тем, что значения pH радиоактивных отходов могут изменяться в широких пределах, была изучена зависимость задерживающей способности НФ мембраны по оксалат- и ЭДТА-ионам от pH исходного раствора. Полученные результаты приведены на рис. 2.

Из приведенных на рис. 2 зависимостей видно, что в области высоких концентраций ЭДТА ($C = 0.8$ г/дм³) в диапазоне pH 1–13 зависимости R от pH исходного раствора практически не наблюдается. В области более низких концентраций ЭДТА ($C = 0.1$ г/дм³) при увеличении pH от 1 до 5 наблюдается постепенное повышение задерживающей способности мембраны. При pH 5–8 значение R достигает своего максимума и при дальнейшем повышении pH постепенно снижается. Наблюдаемые явления можно связать с формами существования ЭДТА в водных растворах при различных значениях pH [12]. При pH менее 1 ЭДТА существует в виде недиссоциированных молекул H_4Edta . При повышении pH происходит образование частично протонированных анионов состава H_3Edta^- , H_2Edta^{2-} и $HEdta^{3-}$. При pH в диапазоне 5–9 доля $H_2Edta^{2-} + HEdta^{3-}$ составляет практически 100%. При pH свыше 11 преобладающей формой ЭДТА в растворе является полностью депротонированный анион $Edta^{4-}$. Все это говорит о том, что наиболее эффективно ЭДТА задерживаются НФ мембраной в виде анионов состава H_2Edta^{2-} и $HEdta^{3-}$. Недиссоциированные молекулы H_4Edta задерживаются мембраной значительно хуже.

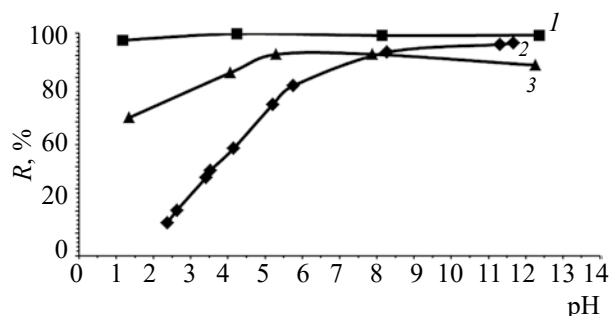


Рис. 2. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны от pH раствора: 1 – ЭДТА ($C = 0.8$ г/дм³), 2 – $C_2O_4^{2-}$ ($C = 0.9$ г/дм³), 3 – ЭДТА ($C = 0.1$ г/дм³).

Аналогичная картина наблюдается и в случае оксалат-ионов. При pH ~ 2, когда оксалат-ионы практически полностью находятся в растворе в виде свободной щавелевой кислоты, степень задержания не превышает 10%. При увеличении pH происходит нейтрализация щавелевой кислоты с образованием гидрооксалат- и оксалат-ионов. Максимум задерживающей способности НФ мембраны наблюдается при pH более 7, при котором единственной формой существования в растворе является оксалат-ион ($C_2O_4^{2-}$).

В связи с тем, что общий солевой фон ЖРО низкого и среднего уровня активности определяется в основном нитратами щелочных металлов, была изучена зависимость задерживающей способности НФ мембраны по оксалат-иону и ЭДТА в зависимости от концентрации в растворе нитрата натрия. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Полученные результаты показывают, что во всех случаях при увеличении концентрации нитрата натрия в растворе до определенной концентрации наблюдается возрастание задерживающей способности по оксалат- и ЭДТА-ионам. При дальнейшем увеличении концентрации $NaNO_3$ значение R стабилизируется (за исключением случая ЭДТА, $C = 0.1$ г/дм³).

Причина наблюдаемого эффекта связана, по всей видимости, с формированием двойного электрического слоя на поверхности мембраны при высоких концентрациях нитрата натрия, что приводит к увеличению задерживающей способности НФ мембраны. Таким образом, метод НФ позволя-

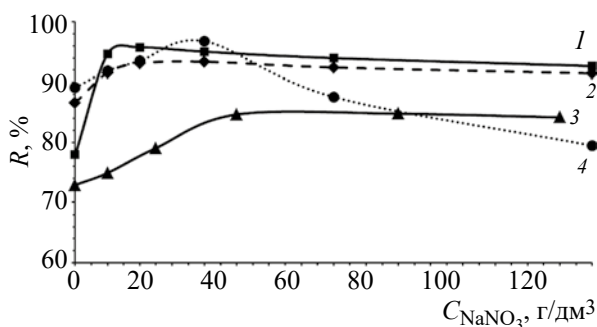


Рис. 3. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны от концентрации NaNO_3 , по органическим соединениям: 1 – C_2O_4 ($C = 1$ г/дм³), 2 – ЭДТА ($C = 0.5$ г/дм³), 3 – C_2O_4 ($C = 6$ г/дм³), 4 – ЭДТА ($C = 0.1$ г/дм³).

ет извлекать различные органические компоненты из растворов с высоким солевым фоном.

В составе ЖРО кроме свободных органических примесей часто встречаются комплексные соединения органических лигандов с ионами переходных металлов. В частности, в кубовых остатках АЭС продукты коррозии и нейтронной активации конструкционных материалов (железо, марганец, никель, хром, кобальт) находятся в растворе в виде прочных комплексов с ЭДТА [13]. Наиболее сложную задачу при переработке кубовых остатков АЭС представляет удаление радионуклида ^{60}Co , связанного в прочный комплекс с ЭДТА ($K_{\text{уст}} = 36$) [14].

В связи с этим, нами была изучена возможность удаления комплекса Co(III) с ЭДТА НФ мембраной. Эксперименты проводили с использованием раствора, состава, г/дм³: ЭДТА 1.5; NaNO_3 10, рН 10 с исходной концентрацией кобальта 3.1 и 130 мг/дм³.

Полученные результаты показали, что с использованием метода НФ степень извлечения Co составила 76 и 97% при исходной концентрации кобальта 3.1 и 130 мг/дм³ соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод наночистоты может быть использован для эффективного удаления различных

органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ, а также комплексного соединения Co(III) с ЭДТА из растворов сложного солевого состава.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябчиков Б.Е.* Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
2. *Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И.* Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат. 1985. 184 с.
3. *Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г., Басиев А.Г., Гелис В.М.* // Радиохимия, 2009, т. 51, № 3, С. 286.
4. *Авраменко В.А., Войт А.В., Дмитриева Е.Э., Добржанский В.Г., Майоров В.С., Сергиенко В.И., Шматко С.И.* // Докл. АН. 2008. Т. 418, № 3. С. 1.
5. *Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г., Морозов П.А., Камруков А.С., Шапковский С.Г.* // Радиохимия, 2008, т. 50, № 1, С. 62.
6. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптак В.О.* // Радиохимия, 2016. т. 58, № 1, С. 30.
7. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптак В.О.* // Радиохимия. 2016, т. 58, № 6, С. 552.
8. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия. 1984. 448 с.
9. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Количественный анализ. – М.: Химия. 1976. 408 с.
10. *Суховерхов С.В., Задорожный П.А.* // Вестн. ДВО РАН, 2009, № 2, С. 107.
11. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
12. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов В.И.* Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. 544с.
13. *Омельчук В.В., Стахий М.Р., Савкин А.Е., Федоров Д.А., Корнев В.И.* // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С. 34.
14. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия. 1971. 456 с.

СИНТЕЗ МЕЧЕННЫХ ТРИТИЕМ НЕПРИРОДНЫХ АНАЛОГОВ ПУРИНОВЫХ И ПИРИМИДИНОВЫХ НУКЛЕОЗИДОВ

© 2020 г. Г. В. Сидоров*, Н. Ф. Мясоедов

Институт молекулярной генетики РАН, 123182, Москва, пл. акад. Курчатова, д. 2

**e-mail: sidgv@img.ras.ru*

Получена 24.12.2018; после доработки 13.03.2019; принята к публикации 14.03.2019

Разработаны удобные препаративные пути синтеза меченных тритием неприродных производных, содержащих цитозиновый и гуаниновый фрагменты. Главное отличие этих соединений от уже известных заключается в том, что они содержат хиральный центр. Для синтеза меченного тритием 2'-дезоксидезокси-3'-оксациитидина использовали реакцию каталитического дегалогенирования в растворе соответствующего 5-бромзамещенного соединения, для 6-аминоциклопропил-2'-дезоксидезокси-3'-оксагуанозина – реакцию каталитического гетерогенного изотопного обмена в растворе, для остальных соединений применяли реакцию твердофазной каталитической гидрогенизации (ТКГ).

Ключевые слова: тритий, изотопный обмен, пурины, пиримидины

DOI: 10.31857/S0033831120020094

ВВЕДЕНИЕ

Неприродные аналоги пуринов и пиримидинов представляют интерес исследователей в качестве терминаторов синтеза ДНК. Для изучения механизма действия этих соединений на молекулярном уровне необходимы их аналоги, меченные радиоактивным изотопом, в частности меченные тритием. Для введения трития в подобные соединения применяют различные реакции изотопного обмена и химического синтеза. Препаратом, широко применяемым до настоящего времени для лечения больных СПИДом и инфицированных, является азидотимидин. Описан химический синтез меченного тритием азидотимидина исходя из [метил-³H]тимидина [1] и восстановление меченным тритием боргидридом натрия соответствующего 5'-альдегидного производного [2]. В работе [3] изучали новые пути синтеза меченного тритием 3'-азидо-3'-дезокситимидина с высокой молярной радиоактивностью и локализацией тритиевой метки в азотистом гетероциклическом основании. Для соединений другой структуры описано применение каталитических реакций восстановления и изотопного обмена в растворе [4, 5] с участием газообразного трития. Количество соединений, представляющих интерес в качестве терминаторов синтеза ДНК, так же как и их строение, весьма разнообразно. Это, в свою очередь,

требует применения разнообразных подходов к синтезу подобных соединений, меченных тритием. С нашей точки зрения универсальным подходом к решению задачи введения трития в эти и подобные соединения является реакция твердофазной каталитической гидрогенизации тритием. С помощью этого метода были получены меченные тритием азидотимидин (30 Ки/ммоль), азидотимидинфосфонат (6.3 Ки/ммоль), ацикло-вир (124 Ки/ммоль), ацикло-вирфосфонат (56.5 Ки/ммоль) [5] и 5'-О-фосфонилметилтимидин (71 Ки/ммоль) [6].

Задачей настоящей работы являлось разработка удобных препаративных путей синтеза меченных тритием неприродных производных, содержащих цитозиновый (схема 1) и гуаниновый (схема 2) фрагменты. Главное отличие соединений, структура которых приведена на схемах 1 и 2, от уже известных заключается в том, что они содержат хиральный центр у N¹ (схема 1) и N⁹ (схема 2). Для синтеза меченных тритием соединений I–IV и VI (схемы 1 и 2) применяли реакцию твердофазной каталитической гидрогенизации (ТКГ). Ранее нами было показано, что побочными процессами в условиях реакции ТКГ помимо термической деструкции исходных соединений являются гидрирование 5,6-двойной связи пиримидинов [7] и изомеризация при 100°C 3',5'-АрАрА с образованием

Схема 1.

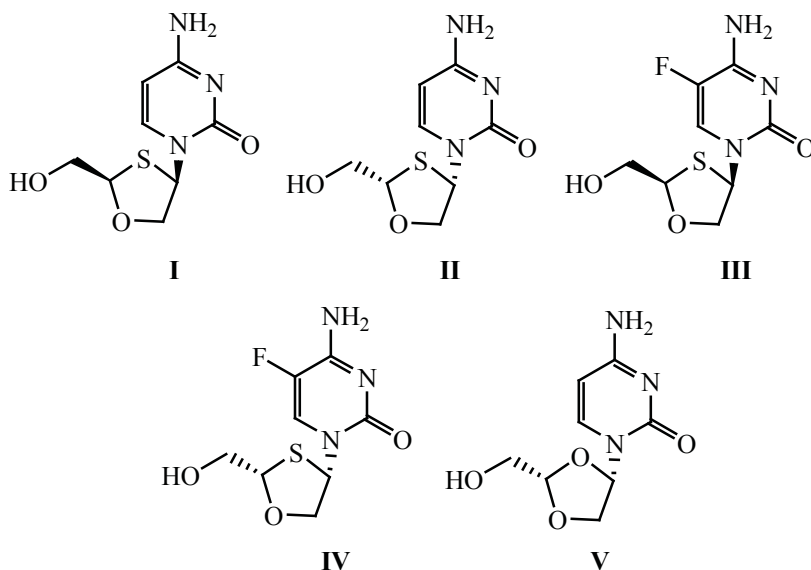
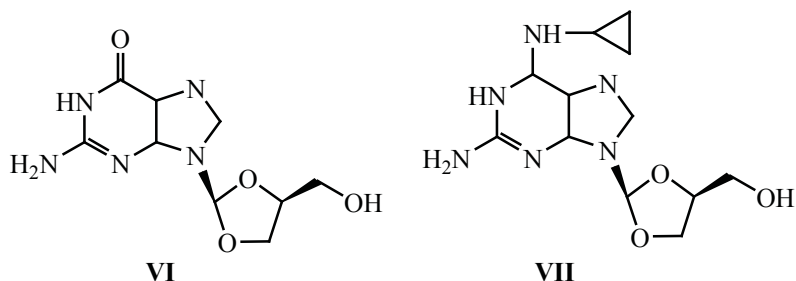


Схема 2.



2',5'-ArArA [8]. Изомеризацию пентоз в реакции ТКГ наблюдали в работе [9]. При проведении реакций изотопного обмена с тритием (особенно в твердой фазе, протекающих в довольно жестких условиях) возможна рацемизация хирального центра исследуемых соединений. В литературе отсутствуют данные о рацемизации подобных соединений при проведении различных реакций изотопного обмена с тритием.

Для синтеза меченного тритием соединения **V** применяли реакцию каталитического дегалогенирования соответствующего 5-иодзамещенного соединения, а в случае **VII** – реакцию каталитического гетерогенного изотопного обмена с газообразным тритием в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

После проведения реакции ТКГ продукты смывали с катализатора водой, отделяли катализатор центрифугированием. После проведения реакции в растворе отделяли катализатор центрифугирова-

нием. Во всех случаях проводили очистку от лабильного трития двукратной отгонкой растворителя в вакууме при 37°C, сухой остаток растворяли в подвижной фазе и проводили очистку целевого соединения.

Все соединения были производства фирмы Biochem Pharma. Применяли катализаторы 5% Pd/BaSO₄ (Aldrich) и 5% PdO/Al₂O₃ (РНЦ ГИПХ). Использовали жидкостную колоночную хроматографию на Sephadex G-10. (20×900 мм), элюция водой 100 мл/ч, и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) на колонке YMC ODS-A 5 мкм 20×500 мм. Насосы высокого давления Gilson 806, УФ детектор с переменной длиной волны Spectra-Physics 8480. Колонку уравнивали 250 мл подвижной фазы [20% ацетонитрила в 0.01%-ной трифторуксусной кислоте (ТФУ)]. Скорость элюции 2.0 мл/мин, давление 53 атм.

Хиральную чистоту препаратов определяли на колонке Cyclobond I RSP 4.6×250 мм. Для соедине-

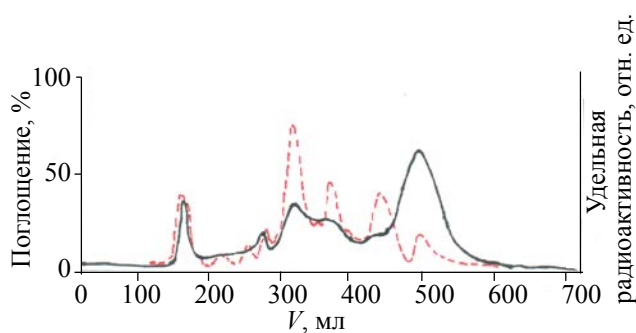


Рис. 1. Очистка меченного тритием соединения I на Sephadex G-10.

ний I–IV подвижная фаза – 0.05%-ный триэтиламмониоацетат (ТЭАА), pH 6.86, 0.25 мл/мин; для V – 1%-ный раствор ацетонитрила в 0.25%-ном ТЭАА, pH 5.86, 0.15 мл/мин; для VII – 0.02 моль/л NaH_2PO_4 + 5 моль/л тетра-*n*-бутиламмонийбромида (ТБАБ), pH 6,77, 0.15 мл/мин; для VI – элюент А: 0.01 моль/л $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH 6.0, элюент В – ацетонитрил, градиент 10% → 20% В/А за 20 мин, 1.0 мл/мин.

Оптическую плотность УФ поглощения измеряли на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ (Экрос, Санкт-Петербург). Радиоактивность измеряли на жидкостном сцинтилляционном счетчике Triathler (Финляндия), используя сцинтилляционную жидкость EcoLM TM (ICN).

Радиохимическую чистоту определяли методом тонкослойной радиохроматографии на ПЭИ-целлюлозе в воде и на пластинках Silufol в системе растворителей бутанол–уксусная кислота–вода (2 : 1 : 1).

Синтез меченного тритием соединения I. В реакцию ТКГ брали 35 мг катализатора 5% Pd/BaSO₄, на который наносили 10 мкмоль соединения I. Реакцию с газообразным тритием вели при 160°C 15 мин. После хроматографии на колонке Sephadex G-10 было получено 47.5 мКи (4.6 мкмоль) сырого продукта. После хроматографии на YMC ODS-A выделили 11.7 мКи соединения с молярной радиоактивностью 2.3 Ки/ммоль. Выход составил 50.9% по веществу и 6.72% по радиоактивности.

Синтез меченного тритием соединения II. В реакцию ТКГ брали 11.7 мг (50 мкмоль) соединения, нанесенного на 150 мг катализатора 5% Pd/BaSO₄. Реакцию изотопного обмена с газообразным тритием проводили при 150°C 15 мин. После хроматографии на Sephadex G-10 получили 125 мКи (27.6 мкмоль) сырого продукта. После

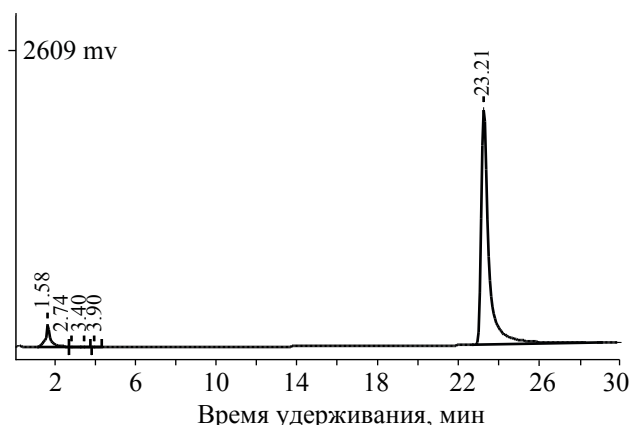


Рис. 2. Хиральная чистота [G-³H] I на Cyclobond I RPS 4.6×250 мм, температура 20°C; 0.05% ТЭАА, pH 6.86, 0.25 мл/мин, λ 254 нм.

хроматографии на YMC ODS-A было выделено 28.1 мКи соединения с молярной радиоактивностью 2.3 Ки/ммоль.

Синтез меченного тритием соединения III. В реакцию ТКГ брали 3.1 мг (12.5 мкмоль) соединения, нанесенного на 35.5 мг катализатора 5% Pd/BaSO₄. Реакцию изотопного обмена с газообразным тритием проводили при 160°C 20 мин. После очистки на Sephadex G-10 получили 52 мКи (4.2 мкмоль) сырого продукта. После очистки на колонке YMC ODS-A получили 12.2 мКи соединения (2.26 мкмоль, 5.4 Ки/ммоль).

Синтез меченного тритием соединения IV. В реакцию ТКГ брали 3.1 мг (12.5 мкмоль) соединения, нанесенного на 40 мг катализатора 5% Pd/BaSO₄. Реакцию изотопного обмена с газообразным тритием проводили при 150°C 15 мин. После очистки на Sephadex G-10 получили 33 мКи (6.8 мкмоль) сырого продукта. После очистки на колонке YMC ODS-A получили 11.8 мКи соединения (5.6 мкмоль, 2.1 Ки/ммоль).

Синтез меченного тритием соединения V. В реакционную ампулу из стекла объемом 5.0 мл помещали раствор 5-бромзамещенного соединения V в 1.0 мл метанольного раствора 0.1 моль/л NaOH и 25 мг катализатора 5% PdO/Al₂O₃. Реакцию вели в атмосфере газообразного трития (4.1 Ки) 16 ч. Меченное тритием соединение V выделяли на колонке с Sephadex G-10. Получили 26.3 мКи (1.14 мкмоль, 23 Ки/ммоль) меченого соединения.

Синтез меченного тритием соединения VI. В реакцию ТКГ брали 1.28 мг (5.0 мкмоль) соединения, нанесенного на 25 мг катализатора 5% Pd/BaSO₄. Реакцию с газообразным тритием проводили при 200°C 20 мин. После очистки на

Таблица 1. Влияние температуры на реакцию твердофазного каталитического гетерогенного изотопного обмена соединений **I** и **III** с тритий-противею (1 : 1000) смесью. Катализатор 5% Pd/BaSO₄ (Aldrich)

T, °C	A _{мол} , Ки/моль		Выход, %	
	I	III	I	III
140	14	15	95	95
150	22	23	95	95
160	21	65	63	61

Таблица 2. Результаты анализа оптической чистоты меченных тритием препаратов

Соединение	Оптическая (хиральная) чистота, %					
	I	II	III	IV	VI	VII
Исходное	95.3	92.8	98.0	98.0	99.0	98.0
Меченное тритием	95.2	92.8	97.8	97.7	99.8	97.5

Sephadex G-10 получили 82.5 мКи (4.12 мкмоль, 20.0 Ки/ммоль) продукта. Дальнейшую очистку не проводили, так как хиральная и ахиральная радиохимическая чистота препарата были более 99%.

Синтез меченного тритием соединения VII. В реакционную ампулу из стекла объемом 5.0 мл помещали раствор соединения **VII** (3.0 мг, 10 мкмоль) в 0.3 мл 1 моль/л NH₄OH и 50 мг катализатора 5% Pd/BaSO₄. Реакцию изотопного обмена с газообразным тритием проводили при комнатной температуре 16 ч. После очистки на колонке YMC ODS-A получили 53 мКи соединения (6.65 мкмоль, 8.0 Ки/ммоль).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по влиянию температуры на выход и молярную радиоактивность (A_{мол}) соединений **I** и **III** в реакции ТКГ тритием. Полученные данные говорят о том, что реакцию ТКГ предпочтительнее проводить при 150–160°C. Наличие сильного электроноакцепторного атома фтора в молекуле **III** заметно изменяет распределение электронной плотности, что, в свою очередь, влияет на подвижность протонов в реакции ТКГ. Этот эффект особенно заметен при увеличении температуры со 150 до 160°C. Анализ реакционной смеси методом ВЭЖХ показал, что продукты реакции содержат большой набор соединений, близких по хроматографическим свойствам, что затрудняло получение достаточно чистого продукта при проведении очистки в одну стадию. Поэтому на первой стадии очистки применяли хроматографию на Sephadex G-10. В работе [10] было установлено, что хроматография «неиони-

зирующихся» соединений, таких как пуриновые и пиримидиновые основания, протекает на Sephadex G-10 по адсорбционному механизму при линейной изотерме сорбции.

Как следует из данных, представленных на рис. 1, хроматография на Sephadex G-10 позволяет сбросить до 80–90% примесей по радиоактивности. Это существенно облегчило очистку методом ВЭЖХ на второй стадии.

На рис. 2 приведены результаты анализа оптической чистоты меченного тритием соединения **I** (детекция при 254 нм). Время удерживания 23.21 мин соответствует целевому соединению. Время удерживания оптического изомера соединения **I** – 24.4 мин. В табл. 2 суммированы результаты анализа оптической чистоты всех полученных препаратов. Из полученных данных видно, что в ходе реакции ТКГ не происходит изменения конфигурации асимметрического центра. Все соединения имели высокую (более 97%) радиохимическую ахиральную чистоту, определенную методом тонкослойной радиохроматографии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aggarwal S.K., Shalinsky D.R., Agrawal K.C. // J. Label. Compd. Radiopharm. 1988. Vol. 25, N 10. P. 1055.
2. Hill J.A., Freeman G.A. // J. Label. Compd. Radiopharm. 1988. Vol. 25, N 3. P. 277.
3. Sidorov G.V., Zverkov Yu.B., Myasoedov N.F. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2003. Vol. 46, N 7. P. 669.
4. Taylor G.F., Kepler J.A. // J. Label. Compd. Radiopharm. 1989. Vol. 27, N 6. P. 683.
5. Sidorov G.V., Myasoedov N.F., Yasko M.V. // J. Label. Compd. Radiopharm. 1994. Vol. 34, N 4. P. 339.
6. Ясько М.В., Сидоров Г.В., Кондратов Р.В., Прасолов В.С., Мясоедов Н.Ф., Краевский А.А. // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24, № 1. С. 21.
7. Сидоров Г.В., Мясоедов Н.Ф. // Биоорганическая химия. 1996. Т. 22, № 4. С. 291.
8. Сидоров Г.В., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 3. С. 270.
9. Баитов А.А., Сидоров Г.В., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2007. Т. 49, N 1. С. 91.
10. Яковлева Л.А., Каминский Ю.Л., Соснова Л.П., Нагорский А.И. // Органические соединения, меченные радиоактивными изотопами. М., 1982. Ч. 2. С. 255.

СИНТЕЗ МЕЧЕННОЙ ТРИТИЕМ ДЕЗОКСИГЛЮКОЗЫ И ЕЁ ПРОИЗВОДНОГО

© 2020 г. Г. В. Сидоров*, Н. Ф. Мясоедов

Институт молекулярной генетики РАН, 123182 Москва, пл. акад. Курчатова, д. 2

* e-mail: sidgv@img.ras.ru

Получена 24.12.2018; после доработки 25.03.2019; принята к публикации 26.03.2019

Изучена реакция твердофазного каталитического гетерогенного изотопного обмена 2-дезоксид-глюкозы и её производного – О(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8-β-*D*-глюкозы – с тритием. Показано, что проведение реакции твердофазного каталитического изотопного обмена в относительно мягких условиях при 110–120°C дает возможность синтезировать довольно лабильные соединения, меченные тритием, такие как 2-дезоксид-глюкоза и О(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8-β-*D*-глюкоза. Молярная радиоактивность полученных соединений составила 6.1 и 7.9 Ки/ммоль соответственно.

Ключевые слова: тритий, изотопный обмен, 2-дезоксид-глюкоза, О(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8-β-*D*-глюкоза

DOI: 10.31857/S0033831120020100

ВВЕДЕНИЕ

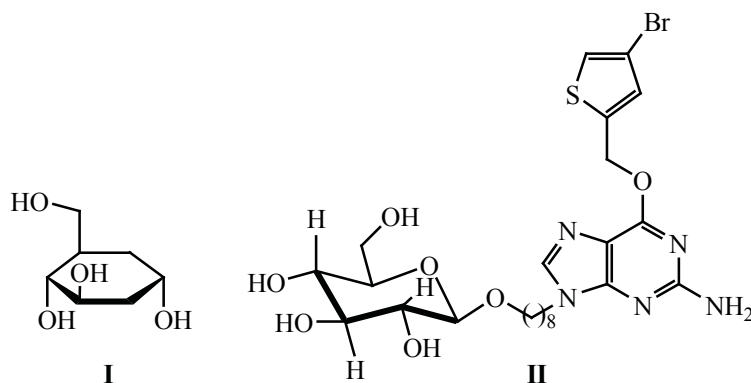
Для синтеза меченных тритием 2-дезоксид-глюкозы и её производного – О(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8-β-*D*-глюкозы – изучали влияние температуры и катализаторов на выход и молярную радиоактивность в реакции твердофазного каталитического гетерогенного изотопного обмена (ТКГИО) с тритием. Ранее нами была изучена реакция ТКГИО с гексозами [1]. Однако для 2-дезоксигексоз подобные исследования не проводили.

Большинство работ, посвященных введению трития в гексозы, относится к изучению различных реакций в растворе. В работе [2] авторами была исследована подвижность атомов 1-Н углеводов в реакциях гетерогенного изотопного обмена в фосфатном и боратном буфере и показано, что она изменяется в ряду 2-дезоксид-*D*-рибоза > 2-дезоксид-*D*-глюкоза > *D*-глюкозамин > *D*-галактозамин > *D*-ксилоза > *D*-рибозо-5-фосфат > *D*-ликсоза > *L*-арабиноза > *D*-рибоза > *D*-галактоза > *D*-манноза > *D*-глюкоза > *L*-фукоза > *L*-рамноза > *D*-глюкозо-6-фосфат. Авторы полагают, что различная подвижность атомов 1-Н в углеводах объясняется концентрацией ациклических форм углеводов в растворе.

Восстановление соответствующих предшественников тритийсодержащим боргидридом

является общим методом введения трития в карбогидраты, в частности в гексозы. В работе [3] приведена методика получения меченной тритием [$6\text{-}^3\text{H}$]*D*-глюкозы (18 Ки/моль) восстановлением 1,2-*O*-изопропилиден-*D*-глюкуроно-6,3-лактона LiB^3H_4 (40 Ки/моль) в безводном тетрагидрофуране. Описано получение [$3\text{-}^3\text{H}$]*D*-глюкозы восстановлением 1,2:5,6-ди-*O*-изопропилиден- α -*D*-рибогексофурано-3-улозы NaB^3H_4 в тетрагидрофуране в течение 3 ч [4]. 2-Дезокси-*D*-[$2\text{-}^3\text{H}$]глюкоза была получена восстановлением *D*-гликала (1,5-ангидро-2-дезоксид-*D*-арабиногекс-1-енитола), растворенного в 1 мл тритиевой воды (50 мКи) с добавлением 0.05 мл концентрированной серной кислоты. Удельная активность полученного соединения составила 24 мКи/моль. Удельная радиоактивность гексоз, получаемых этими методами, ограничена удельной радиоактивностью источников трития – тритиевой воды или боргидрида – и редко достигает величин порядка единиц Ки/ммоль. Была синтезирована 2-дезоксид-*D*-глюкоза [$2,6,6'\text{-}^3\text{H}$] из производных бромдезоксиглюкозы [4]. Смесь 2-бромпроизводного *D*-глюкопиранозида и *D*-маннопиранозида восстанавливали в растворе метанола в присутствии палладиевого катализатора в атмосфере газообразного трития. Затем

Схема 1.



полученную смесь восстанавливали KB^3H_4 в растворе *трет*-бутанола. После гидролиза раствором 1 моль/л HCl была получена 2-дезоксид-*D*-глюкоза с очень высокой удельной активностью 50 Ки/ммоль. Методика довольно трудоемка, но позволяет достичь высокой степени включения изотопа. С нашей точки зрения универсальным способом введения трития в карбогидраты является реакция изотопного обмена без растворителя.

Следует отметить, что термическая устойчивость дезоксисахаров существенно ниже аналогичной в случае рибопроизводных. О(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8- β -*D*-глюкоза содержит атом брома, который в реакции с тритием может быть замещен. Селективное введение трития в реакции ТКГИО, не затрагивая другие функциональные группы, было продемонстрировано в работах [5, 6] при синтезе меченных тритием *транс*-зеатина и изопентениладенина соответственно. С учетом этого изучение реакции ТКГИО с тритием проводили в относительно мягких условиях в диапазоне температур 100–140°C. Для сниже-

Таблица 1. Влияние катализаторов и температуры на реакцию ТКГИО 2-дезоксид-*D*-глюкозы тритий-протиевой смесью (1 : 500 по объему). Продолжительность 20 мин

Номер опыта	Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Меченая 2-DG	
			выход, %	молярная активность, Ки/моль
1	А	130	46	19
2	Б	130	7.0	33
3	В	130	7.0	74
4	В	120	15	40
5	В	130	5	88
6	В	140	<1	217

ния термической деструкции соединений в состав твердой фазы вводили инертный носитель – сульфат бария.

Целью настоящей работы являлось изучение ТКГИО с тритием и синтез меченных тритием 2-дезоксид-*D*-глюкозы и О(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8- β -*D*-глюкозы с высокой молярной радиоактивностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структуры исследуемых соединений приведены на схеме 1.

Все соединения были коммерческими препаратами. Применяли катализаторы: А – 10% Pd/BaSO_4 (Fluka), Б – 5% Pd/BaSO_4 (Fluka), В – 5% Pd/CaCO_3 (Aldrich). В качестве инертного носителя использовали сульфат бария (удельная поверхность) 19 $\text{m}^2/\text{г}$. Подготовка реакционной смеси аналогична описанной в работе [1]. Поскольку О(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8- β -*D*-глюкоза (BTG) нерастворима в воде, нанесение проводили из спиртового раствора.

Радиоактивность измеряли на жидкостном сцинтилляционном счетчике Triathler (Финляндия), используя сцинтилляционную жидкость EcoLM TM (ICN).

Пластинки после проведения тонкослойной хроматографии опрыскивали сцинтиллятором и просчитывали на сканере по радиоактивности. Величину R_f рассчитывали по отношению времени детекции «пика» по радиоактивности к времени сканирования хроматограммы от старта до фронта.

Выделение и очистку 2-дезоксид-*D*-глюкозы проводили методом ВЭЖХ на колонке Диасфер-110

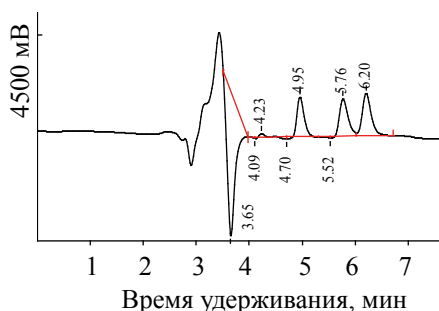


Рис. 1. Кривая элюции при выделении меченной тритием 2-дезоксид-*D*-глюкозы из реакционной смеси. Диасфер-110 аминдиол, $4,6 \times 250$ мм, подвижная фаза – ацетонитрил–вода (80 : 20 по объёму) 1.0 мл/мин.

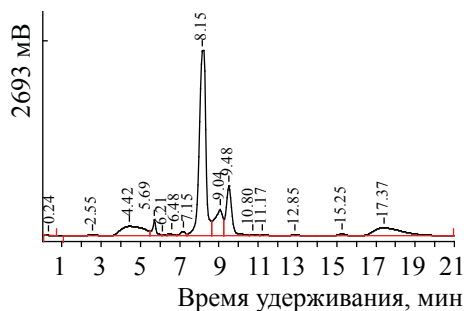


Рис. 2. Анализ чистоты меченной тритием 2-дезоксид-*D*-глюкозы. Silufol, *трет*-бутанол–ацетон–вода–муравьиная кислота (44 : 44 : 11 : 0.3 по объёму).

аминдиол, $4,6 \times 250$ мм, подвижная фаза – ацетонитрил–вода (80 : 20 по объёму), 1.0 мл/мин. Время удерживания – 5.76 мин. Детектором служил проточный рефрактометр LKB-2142. Анализ проводили методом тонкослойной радиохроматографии на пластинках Silufol в системе растворителей *трет*-бутанол–ацетон–вода–муравьиная кислота (44 : 44 : 11 : 0.3 по объёму), $R_f = 0.44$.

Выделение и очистку ВТГ проводили на колонке Reprosil-Pur C18 AQ 10 мкм, 250×10 мм с предколонкой 50×10 мм., подвижная фаза ацетонитрил–вода (60 : 40 по объёму), 2.0 мл/мин. Время удерживания 8.15 мин. Использовали проточный УФ детектор с переменной длиной волны Spectra-Physics 8480, детекция при 282 нм. Анализ проводили методом тонкослойной радиохроматографии на пластинке с целлюлозой-F (Merck) в системе растворителей бутанол–уксусная кислота–вода (2 : 1 : 1 по объёму), $R_f = 0.42$.

Изучение реакции ТКГИО проводили в среде тритий-протиевой смеси (1 : 200 по объёму).

Таблица 2. Влияние катализаторов и температуры на реакцию ТКГИО O(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8-β-*D*-глюкозы (ВТГ) с тритий-протиевой смесью (1 : 200 по объёму)

Номер опыта	T , °С (катализатор)	Молярная активность, Ки/моль	Выход, %	Продолжительность, мин
7	100 (А)	1.4	54	20
8	110 (А)	4.9	23	20
9	120 (А)	2.0	7,3	20
10	140 (А)	3.6	3,0	20
11	110 (Б)	9.6	18	10
12	110 (Б)	13.5	15	20
13	110 (Б)	26	9	30
14	120 (Б)	1.6	2,6	20
15	110 (В)	12.0	3,1	20

Синтез меченых препаратов осуществляли в среде трития с концентрацией 90–95%.

Реакция ТКГИО. В стеклянную ампулу объёмом 5 см^3 помещали твердую смесь, состоящую из носителя, препарата и катализатора. Ампулу присоединяли к установке для работы с газообразным тритием, вакуумировали и вводили газ до давления 300 мм рт.ст. Ампулу термостатировали при выбранной температуре, охлаждали и удаляли из ампулы избыток непрореагировавшего газа, продукты реакции смывали водой (этанолом в случае ВТГ), отделяли катализатор центрифугированием, растворитель отгоняли в вакууме досуха для очистки от лабильного трития, растворяли продукты реакции в подвижной фазе и проводили очистку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты изучения влияния катализаторов и температуры на реакцию ТКГИО 2-дезоксид-*D*-глюкозы (2-DG) с тритием. Из данных табл. 1. видно, что при проведении реакции в сравнимых условиях (опыты 1, 2,

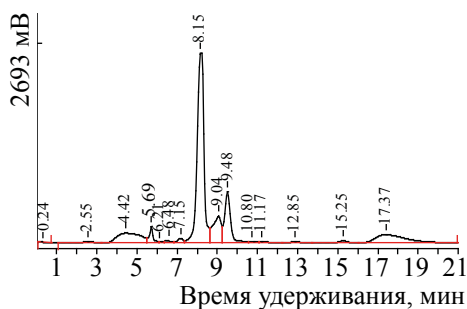


Рис. 3. Кривая элюции при выделении меченной тритием О(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8-β-D-глюкозы из реакционной смеси. Reprosil-Pur C18 AQ 10 мкм, 250×10 мм с предколонкой 50×10 мм, подвижная фаза – ацетонитрил–вода (60 : 40 по объёму), 2.0 мл/мин.

3 и 5) наиболее активным является катализатор В. Проведение реакции при 120°C позволяет достичь оптимального соотношения выхода и молярной радиоактивности меченной тритием 2-дезоксид-глюкозы.

В условиях опыта № 4 был проведен препаративный синтез меченной тритием 2-дезоксид-глюкозы. Кривая элюции при выделении 2-дезоксид-глюкозы из реакционной смеси приведена на рис. 1. Фракции, отвечающие времени удерживания 5.76 мин, объединяли, упаривали досуха при 37°C и растворяли в смеси этанол–вода (1 : 1) до радиоактивной концентрации 1.0 мКи/мл. Был получен препарат меченной тритием 2-дезоксид-глюкозы с молярной радиоактивностью 6.1 Ки/ммоль. Чистота полученного препарата, определенная методом тонкослойной радиохроматографии, оказалась равной 99.6% (рис. 2).

В табл. 2 приведены результаты изучения влияния катализаторов и температуры на реакцию ТКГИО ВТГ с тритием.

Из полученных данных видно, что в сравнимых условиях (опыты 8, 11 и 12, 15) наиболее активными являются катализаторы Б и В. Однако выход целевого соединения выше в случае катализатора Б. Оптимальными были выбраны условия опыта 12.

Был проведен препаративный синтез меченной тритием ВТГ с высокопроцентным тритием в условиях опыта 12 (табл. 2). Кривая элюции при выделении меченной тритием ВТГ из реакционной смеси приведена на рис. 3. Препарат, отвечающий времени удерживания 8.15 мин, упаривали досуха при 37°C и растворяли в смеси этанол–вода

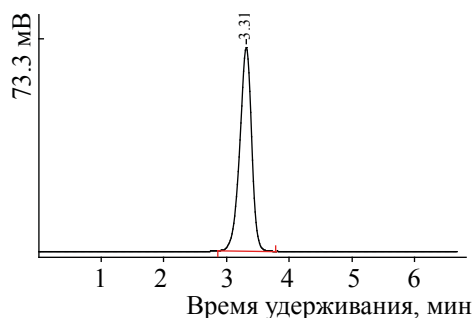


Рис. 4. Анализ чистоты меченной тритием О(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8-β-D-глюкозы. Целлюлоза-F (Merck). Бутанол–уксусная кислота–вода (2 : 1 : 1 по объёму).

(1 : 1) до радиоактивной концентрации 1.0 мКи/мл. Был получен препарат меченной тритием О(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8-β-D-глюкозы с молярной радиоактивностью 7.9 Ки/ммоль. Чистота полученного препарата, определенная методом тонкослойной радиохроматографии, оказалась равной более 98% (рис. 4).

Таким образом, проведение реакции твердофазного каталитического изотопного обмена в относительно мягких условиях при 110–120°C дало возможность синтезировать довольно лабильные соединения, меченные тритием, такие как 2-дезоксид-глюкоза и О(6)-(4-бромтиофенил)гуанин-С8-β-D-глюкоза. При этом удалось провести реакцию с сохранением атома брома в исходном соединении. Молярная радиоактивность полученных соединений оказалась довольно высокой.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баитов А.А., Сидоров Г.В., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 5. С. 469.
2. Акулов Г.П., Снеткова Е.В., Каюмов В.Г., Каминский Ю.Л. // Радиохимия. 1987. Т. 29, № 5. С. 666.
3. Isbell H.S., Frush H.L., Moyer J.D. // J. Res. Natl. Bur. Stand. A: Phys. Chem. 1960. Vol. 64A, N 4. P. 359.
4. Deschamps J., Rousseau B., Beaucourt J.P. // J. Label. Compd. Radiopharm. 1988. Vol. 25, N 11. P. 1281.
5. Сидоров Г.В., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 5. С. 465.
6. Сидоров Г.В., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 1. С. 94.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА РЕАКЦИЮ АТОМОВ ТРИТИЯ С ДАЛАРГИНОМ

© 2020 г. М. Г. Чернышева*, В. А. Буняев, Г. А. Бадун**

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра радиохимии, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 10.

e-mail: *chernysheva@radio.chem.msu.ru; **badunga@yandex.ru

Получено 27.03.2019, после доработки 18.04.2019, принята к публикации 25.04.2019

В работе проведено изучение влияния углеродных подложек (оксид графена, восстановленный оксид графена, одностенные углеродные нанотрубки) на результат введения трития в пептид даларгин с помощью метода термической активации. Показано, что при нанесении даларгина на углеродные подложки существенно меняется распределение трития по аминокислотным остаткам по сравнению с толстой мишенью, нанесенной непосредственно на стеклянные стенки сосуда. Показано, что при нанесении монослоя даларгина на изученные углеродные материалы происходит существенное увеличение содержания трития в фенилаланине, что свидетельствует о протекании реакции изотопного обмена по электрофильному механизму. Также было обнаружено значительное изменение содержания трития в других аминокислотных остатках, что связано с различием структур адсорбционных слоев пептида, образующихся на рассматриваемых углеродных материалах.

Ключевые слова: Изотопный обмен, тритий, метод термической активации трития, даларгин

DOI: 10.31857/S0033831120020112

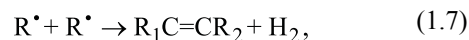
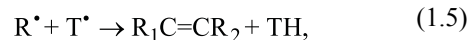
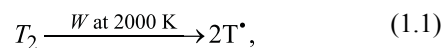
Использование радиоактивной метки позволяет изучать метаболизм различных веществ в живых организмах [1]. Среди радионуклидов биогенных элементов, применяемых для *in vitro* и *in vivo* исследований белков и пептидов, тритий имеет ряд несомненных преимуществ: период полураспада (12,3 лет) обуславливает высокую удельную радиоактивность однократно-меченных соединений 1 ПБк/моль и позволяет проводить достаточно длительные исследования; а низкая энергия β -частиц ($E_{\max} = 18.6$ кэВ) и отсутствие γ -квантов не требует использования защиты от внешнего облучения. Существует множество способов введения трития в органические молекулы, которые можно разделить на химические, которые описаны в обзорах [2–4] и исследовательских статьях [5–12], и физико-химические методы, включающие обработку вещества тритием в условиях высокочастотного разряда [13], плазмы [14], ионного пучка [15] и метод термической активации трития [16].

Метод термической активации трития, основы которого изложены в работе [17], позволяет вво-

дить радиоактивную метку в различные вещества и материалы, включая аминокислоты, пептиды, полимеры, вирусы и углеродные наноматериалы [17–19]. Ниже приведена схема (схема 1) протекающих в системе реакций:

Только реакции (1.2) и (1.4) приводят к получению меченого материнского соединения, в то

Схема 1. Радикальные реакции, протекающие при термической активации трития.



время как результатом остальных реакций является образование побочных продуктов или рекомбинация атомов трития [реакция (1.8)]. Вероятность протекания реакций зависит от условий проведения эксперимента, таких как температура вольфрамового катализатора, давление газа, время экспонирования, температура мишени-вещества. Распределение трития в молекулах определяется как химической природой групп, так и их стерической доступностью, что позволило использовать взаимодействие атомов трития с белками для исследования их пространственной организации – метод тритиевой планиграфии [20–22].

Для получения высокой радиоактивности меченого соединения требуется полное покрытие стеклянных стенок реакционного сосуда веществом, но часто это удается осуществить при использовании количества вещества много больше, чем требуется для равномерного монослойного покрытия. Как следствие не все молекулы вещества доступны для реакции с атомарным тритием, и не удается получить предельно высокую удельную радиоактивность меченого материнского соединения. Решением проблемы может быть предварительное нанесение вещества на подложки с развитой поверхностью.

Влияние подложки на выход меченого продукта ранее подробно не изучалось, однако в работе [23] проведено сравнение распределения трития в олигопептиде даларгин при активации реакции на вольфрамовой проволоке, а также палладии и платине, нанесенных на активированный уголь и малослойный графит. Было показано увеличение содержания трития в ароматических аминокислотных остатках при монослойном нанесении пептида на активированный уголь для двух способов активации реакции.

Для дальнейшего выявления влияния подложки на взаимодействие атомов трития с даларгином в данной работе использовали углеродные наноматериалы с разным содержанием функциональных групп и отличающихся структурой (оксид графена, восстановленный оксид графена, однослойные углеродные нанотрубки). Выбор даларгина обусловлен его строением – наличием ароматических и алифатических аминокислотных остатков, а также его важностью в биохимических процессах в организме [24–26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

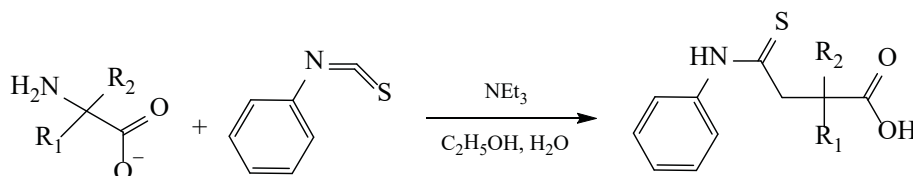
Материалы. В работе использовали олигопептид тирозил-D-аланил-глицил-фенилаланил-лейцил-аргинина диацетат (ООО «Эллара», Россия) коммерчески известный как даларгин (PubChem CID 6917894). Использовали одностенные углеродные нанотрубки и монослойный оксид графена компании CheapTubes. Удельная поверхность материалов, определенная по сорбции азота и рассчитанная по теории Брюнера–Эммета–Теллера, составила 570 и 60 м²/г для нанотрубок и оксида графена соответственно. Восстановленный оксид графена получали по методике, описанной ниже. Для приготовления суспензий и растворов использовали воду, очищенную с помощью системы Milipore.

Получение восстановленного оксида графена. Восстановление оксида графена проводили по модифицированной методике, описанной в работе [27]. 30 мг оксида графена суспендировали в 15 мл воды, добавляли 300 мг аспарагиновой кислоты, нагревали суспензию до 90°C и выдерживали при этой температуре 3 ч. По окончании реакции цвет суспензии менялся от исходно коричневого до черного. В качестве контроля проводили нагревание суспензии оксида графена без добавки аспарагиновой кислоты. В этом случае суспензия оставалась коричневой. Суспензию с восстановленным оксидом графена центрифугировали в течение 30 мин при 21000 об./мин. Осадок декантировали, промывали водой и высушивали.

Введение трития в даларгин. 1 мг даларгина растворяли в 6.7 мл метанола. К 1 мл раствора добавляли 5 мг углеродного материала и подвергали ультразвуковой обработке. Затем суспензию равномерно распределяли по стенкам реакционного сосуда и удаляли метанол током газа.

Сосуд с готовой мишенью присоединяли к специальной вакуумной установке для работы с газообразным тритием и заполняли протий-тритиевой смесью, содержащей 60% трития до давления 0.5 Па. Вольфрамовую проволоку, расположенную в центре реакционного сосуда, нагревали электрическим током до 1850 К в течение 10 с. Затем откачивали остаточный газ с помощью форвакуумного насоса, заполняли сосуд новой порцией газовой смеси и повторяли нагрев катализатора.

Схема 2. Получение дериватов аминокислот.



Материал диспергировали в воде, удаляли тритий из лабильных положений молекул двукратным упариванием с помощью роторного испарителя и повторного суспендирования в воде.

Анализ распределения трития в аминокислотных остатках даларгина. Проводили гидролиз даларгина без удаления с углеродных наноматериалов [28]. Высушенный углеродный материал с нанесенным пептидом суспендировали в смеси соляной и трифторуксусной кислот (2:1 по объему) с добавкой 0.001% β -меркаптоэтанола. Гидролиз проводили в запаянных стеклянных ампулах при 155°C в течение 1 ч. Отделяли гидролизат от углеродного материала и удаляли компоненты гидролизной смеси двукратной лиофилизацией.

Предколоночную дериватизацию аминокислот проводили по модифицированной методике [29]. Лиофильно высушенную смесь аминокислот растворяли в смеси этанол-триэтиламин 2:1 по объему и высушивали с помощью роторного испарителя. Затем растворяли аминокислоты в 100 мкл смеси этанол-триэтиламин-вода-фенилизотиоцианат 7:1:1:1 по объему и выдерживали при комнатной температуре в темноте в течение ночи. Реакция дериватизации показана на схеме 2.

Жидкие компоненты реакционной смеси удаляли с помощью роторного испарителя при 40°C. Осадок растворяли в 0.5 мл воды и проводили экстракцию побочных продуктов реакции смесью гексан-этилацетат 7:1 по объему. При этом дериваты аминокислот оставались в водной фазе. Органическую фазу отбрасывали и экстракцию повторяли до тех пор, пока водная фаза не становилась прозрачной. Затем водный раствор упаривали с помощью роторного испарителя, осадок растворяли в 50 мкл воды и проводили анализ с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с контролем радиоактивности выходящих фракций. Анализ проводили на колонке C_{18} (NovaPark), в качестве подвижной фазы использовали градиент буфера AccQ Tag Eluent (Waters) и 60% ацетонитрила в воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате обработки даларгина, нанесенного на углеродные наноматериалы, атомами трития в течение 10 с при температуре атомизатора 1850 К была достигнута удельная радиоактивность от 0.57 Ки/ммоль (оксид графена) до 0.84 Ки/ммоль (восстановленный оксид графена и нанотрубки). Значение удельной радиоактивности хотя и выше полученного для даларгина, нанесенного на активированный уголь (0.47 Ки/ммоль [30]), оно сильно уступает величинам, достигнутым при нанесении даларгина на стеклянные стенки реакционного сосуда (8.4 и 31 Ки/ммоль для температуры стенок 77 и 295 К [23]).

Наиболее высокая удельная радиоактивность даларгина была получена в работе [31] при использовании высокотемпературного твердофазного каталитического изотопного обмена, когда пептид наносили на Al_2O_3 , а в качестве активации реакции использовали нагрев системы до 140–190°C в течение 10–60 мин в присутствии 5% Rh/Al_2O_3 . При моделировании реакции на смеси водорода и трития в соотношении 1000:1 при температуре 190°C указана удельная радиоактивность 323 Ки/ммоль, хотя это значение кажется завышенным, так как молярная радиоактивность глицина 70 Ки/ммоль в составе пептида превышает теоретически достижимую. Эксперимент с тритием при 150°C позволил получить пептид с удельной радиоактивностью 52 Ки/ммоль.

Помимо величины удельной радиоактивности важно знать внутримолекулярное распределение трития, так как оно определяется механизмом изотопного обмена и зависит от химической природы вступающего в реакцию трития. Рассмотрим изменение этого параметра для различных подложек, на которые был нанесен пептид. Для удобства сопоставления результатов распределения трития по аминокислотным остаткам пептида используем нормирование удельной радиоактивности каждого остатка на удельную радиоактивность пептида,

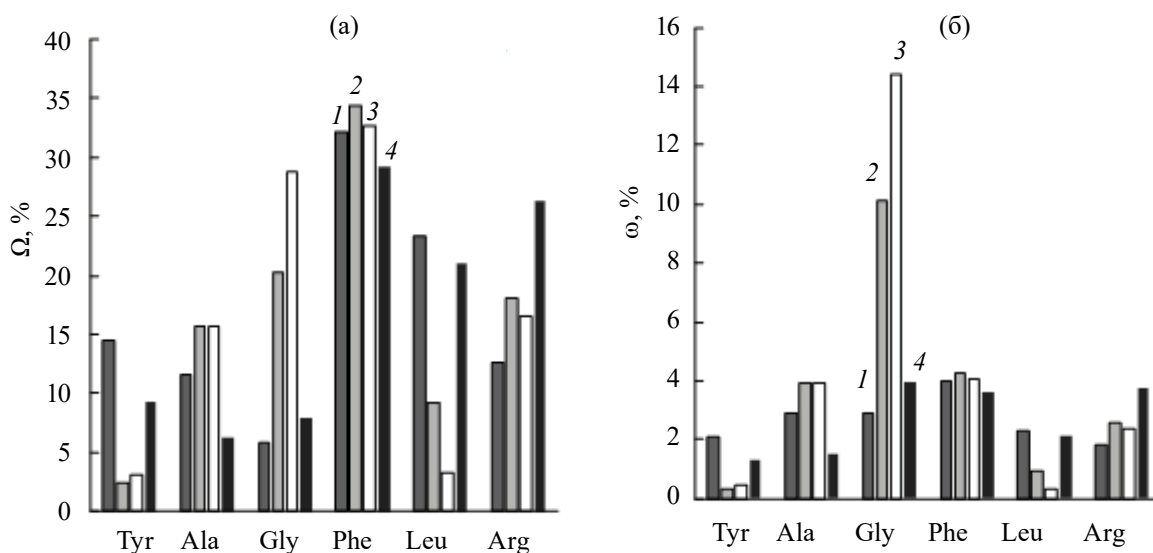


Рис. 1. Распределение трития в аминокислотных остатках даларгина на углеродных поверхностях: (1) активированный уголь по данным работы [23], (2) оксид графена, (3) восстановленный оксид графена, (4) одностенные углеродные нанотрубки: (а) нормирование удельной радиоактивности остатка на удельную радиоактивность пептида; (б) нормирование на число необменных атомов водорода (С–Н) в аминокислотном остатке.

определенную как сумму удельных радиоактивностей всех остатков:

$$\Omega = \frac{a_{\text{моль}_i}}{\sum_i a_{\text{моль}_i}} \times 100\%, \quad (2)$$

где $a_{\text{моль}_i}$ удельная радиоактивность i -го аминокислотного остатка.

Для учета способности атомов водорода к изотопному обмену в составе различных остатков используем также нормировку на число необменных атомов водорода (С–Н) в аминокислотном остатке

$$\omega = \frac{a_{\text{моль}_i}}{n_i \sum_i a_{\text{моль}_i}} \times 100\%, \quad (3)$$

где n_i – число необменных атомов водорода в i -ом аминокислотном остатке.

На рис. 1а и 1б приведено распределение трития по аминокислотным остаткам даларгина в рассматриваемых единицах.

Важно отметить, что для всех использованных углеродных наноматериалов наблюдается высокое (от 29 до 34%) содержание трития в остатке фенилаланина. Ранее было показано, что при нанесении даларгина на стеклянные стенки в аналогичных условиях проведения эксперимента в фенилаланине содержится только 4% трития, а при использовании в качестве подложки активи-

рованного угля – 32%. В эксперименте, описанном в работе [31], в фенилаланине содержалось около 30% радиоактивности. Этим самым подтверждается, что при нанесении пептида разреженным монослоем на углеродные материалы реализуется электрофильный механизм реакции изотопного обмена, что связано с взаимодействием поступающих на мишень атомов с материалом подложки. В работе [23] высказано предположение, что присутствие значительного количества кислорода на поверхности активированного угля приводит или к поляризации атома трития, либо к образованию протона на поверхности активированного угля, за счет чего возрастает вероятность протекания реакции замещения по электрофильному механизму. То же самое можно сказать о поверхности оксида графена и восстановленного оксида графена. При попадании атома трития на углеродную поверхность происходит реакция с кислородными группами поверхности с образованием кислотных центров Бренстеда ($-\text{O}^3\text{H}$) [32], на которых возможен изотопный обмен по электрофильному замещению в ароматических аминокислотных остатках пептида. Таким образом, углеродная подложка, адсорбируя активированный тритий, влияет на механизм изотопного обмена. При образовании плотного слоя пептида на стекле реакция протека-

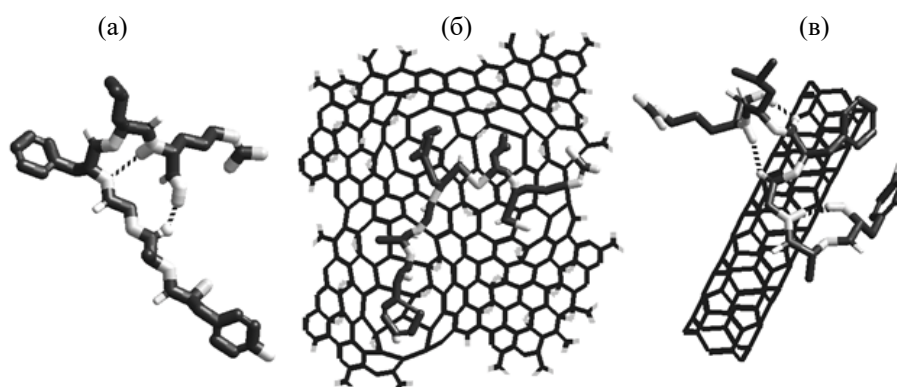


Рис. 2. Структура даларгина (а), и даларгина на углеродной поверхности: (б) оксид графена; (в) углеродные нанотрубки.

ет по радикальному механизму. Если стекло при температуре жидкого азота адсорбирует водород посредством образования химических или Ван-дер-Ваальсовых связей [33], то углеродная поверхность способствует перемещению активных форм водорода [34–37].

Важно отметить, что доля трития в остатке фенилаланина мало меняется для всех рассмотренных углеродных материалов. Вместе с тем обнаружено большое различие по включению трития в остатки глицина, лейцина и тирозина. При обработке атомами трития даларгина, нанесенного на оксид графена и восстановленный оксид графена, резко снижалась радиоактивность остатков лейцина и тирозина, но возрастала радиоактивность глицина. Такое синхронное снижение радиоактивности для алифатического и ароматического остатков нельзя объяснить только изменением механизма реакции из-за изменения химического состояния вступающего в реакцию трития. Вероятно, здесь может сказываться структурная организация молекул в адсорбционном слое.

Принимая во внимание площадь поверхности, занимаемую даларгином, равную 2.93 nm^2 (PubChem CID 6917894) и удельную поверхность углеродных материалов, можно оценить плотность покрытия: оксид графена покрывается монослоем даларгина, а в случае нанотрубок образуется ненасыщенный слой. Если молекулам даларгина доступно только $100 \text{ m}^2/\text{г}$ поверхности нанотрубок, то толщина образующегося слоя близка к монослою, что видится более реалистичным для молекул с молекулярной массой 725.8 г/моль .

Для оценки расположения даларгина на поверхности углеродных материалов провели моделирование методом молекулярной механики с помощью программы HyperChem 8.0 [38] в силовом поле AMBER. Результаты расчета приведены на рис. 2. Структура молекулы даларгина без участия подложки удерживается за счет образования внутримолекулярных водородных связей между остатками аргинина и глицина, а также остатками аргинина и фенилаланина. На поверхности оксида графена внутримолекулярные водородные связи заменяются водородные связи между кислородом поверхности и NH-группами аргинина, лейцина и тирозина. за счет этого молекула даларгина плоско «лежит» на поверхности оксида графена. Так как в остатке глицина расстояние между атомами азота и углерода карбонильной группы увеличивается от 2.49 \AA (свободная молекула) до 2.68 \AA (на оксиде графена), атомы водорода в остатке глицина становятся более доступны для взаимодействия с атомами трития, как поступающим из газовой фазы, так и диффундирующим по поверхности оксида графена. Также при адсорбции даларгина на поверхности оксида графена остатки фенилаланина и лейцина испытывают достаточное сильное взаимодействие с атомами подложки, что способствует изменению механизма реакции на электрофильный. Кроме того, из-за уменьшения угла между ароматическим кольцом фенилаланина и алкильным радикалом лейцина от 107° (свободная молекула) до 93° (на оксиде графена) возможно некоторое экранирование атомов водорода в остатках лейцина.

При контакте даларгина с углеродной нанотрубкой молекула «обворачивается» вокруг трубки (рис. 2в). На поверхности нанотрубок образуются внутримолекулярные водородные связи между остатками аргинина и фенилаланина, аргинина и глицина, а также тирозина и аланина. В результате все аминокислотные остатки не испытывают стерических и других затруднений для реакции с тритием и распределение трития по остаткам становится гораздо более равномерным.

Представленные данные показывают сложность процессов изотопного обмена трития при нанесении соединений мономолекулярным слоем на подложки. В результате взаимодействия атомов трития с углеродной подложкой они приобретают свойства протонов, которые могут вступать в реакцию изотопного обмена по механизму электрофильного замещения. Во фрагментах молекулы, не контактирующих с подложкой, возможен изотопный обмен по радикальному механизму. Поэтому для объяснения результатов необходимо учитывать межмолекулярные взаимодействия и структурную организацию адсорбционного слоя.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-20147-мол-а-вед).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lee A.J. et al. // *Amino Acids.*, 2015. Vol. 47, № 5. P. 91.
- Saljoughian M., Williams P. // *Curr. Pharm. Des.*, 2000. Vol. 6, № 10. P. 1029.
- Myasoedov N.F. // *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 1993. Vol. 33, № 5. P. 391.
- Lockley W.J.S. // *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 2007. Vol. 50, № 5–6. P. 256.
- Shevchenko V.P., Nagaev I.Y., Myasoedov N.F. // *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 2010. Vol. 53, № 11–12. P. 693.
- Kopylov A.T. et al. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2016. Vol. 30, № 11. P. 128.
- Hickey M.J. et al. // *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 2007. Vol. 50, № 5–6. P. 286.
- Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохим.*, 2012. Vol. 54, № 1. P. 75.
- Kozłowska M., Kanski R., Kanska M. // *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 2005. Vol. 48, № 3. P. 23.
- Zhang Y. // *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 2017. Vol. 60, № 13. P. 608.
- Egan J.A., Filer C.N. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* Springer Netherlands, 2016. Vol. 307, № 1. P. 549.
- Pajak M. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2018. Vol. 317, № 2. P. 643.
- Нейман Л.А., Смоляков В.С., Шишков А.В. // *Итоги науки и техники.* Москва. Москва: Москва, 1985. P. 193.
- Girard H.A. et al. // *Chem. Commun.*, 2014. Vol. 50, № 22. P. 2916.
- Bush G.A. et al. // *J. Biol. Chem.*, 1981. Vol. 256, № 23. P. 12213.
- Филатов Э.С., Симонов Е.Ф. *Физико-химические и ядерно-химические способы получения меченых соединений и их идентификация.* Москва: Энергоатомиздат, 1987. 348 p.
- Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. // *Radiochim. Acta.*, 2012. Vol. 100, № 6. P. 401.
- Badun G.A. et al. // *Radiochim. Acta.*, 2016. Vol. 104, № 8, P. 593.
- Badun G.A. et al. // *Radiochim. Acta.*, 2014. Vol. 102, № 10. P. 941.
- Tsetlin V.I. et al. // *Eur. J. Biochem.*, 1988. Vol. 178, № 1. P. 123.
- Agafonov D.E., Kolb V.A., Spirin A.S. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. National Academy of Sciences*, 1997. Vol. 94, № 24. P. 12892.
- Bogacheva E.N. et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. National Acad. Sci.*, 1998. Vol. 95, № 6. P. 2790.
- Разживина И.А. et al. // *Радиохимия.*, 2019. Vol. 61, № 1. P. 56.
- Plotnikov E.Y. et al. // *Toxicol. Lett. Elsevier Ireland Ltd*, 2013. Vol. 220, № 3. P. 303.
- Schroeder U., Sommerfeld P., Sabel B.A. // *Peptides.*, 1998. Vol. 19, № 4. P. 777.
- Tadzhibova L.T. et al. // *Bull. Exp. Biol. Med.*, 2011. Vol. 150, № 3. P. 304.
- Tran D.N.H., Kabiri S., Losic D. // *Carbon N. Y. Elsevier Ltd*, 2014. Vol. 76. P. 193.
- Chernysheva M.G. et al. // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2017. Vol. 520. P. 1.
- Степанов К.В. et al. // *Вест. Моск. унив., Серия 2. Химия*, 2005. Vol. 46, № 6. P. 395.
- Разживина И.А. // *Дисс. кан. хим. наук*, Москва, 2019.
- Zolotarev Y.A. et al. // *Amino Acids.*, 2003. Vol. 24, № 3. P. 325.
- Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохим.*, 2018. Vol. 60, № 2. P. 97.
- Филатов Э.С., Симонов Е.Ф., Орлова М.А. // *Усп. химии.*, 1981. Vol. 50, № 12. P. 1134.
- Prins R. // *Chem. Rev.*, 2012. Vol. 112, № 5. P. 2714.
- Lipson A.G. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd*, 2012. Vol. 37, № 7. P. 5676.
- Pham V.H. et al. // *J. Mater. Chem. A.*, 2013. Vol. 1, № 4. P. 1070.
- Silambarasan D. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2013. Vol. 5, № 21. P. 11419–11426.
- Pazun J.L. // *J. Chem. Inf. Model.*, 1993. Vol. 33, № 6. P. 931.

НАНЕСЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ КАК МЕТОД УВЕЛИЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОТВЕРЖДЕННЫХ ФОРМ РАО

© 2020 г. Ю. А. Похитонов*

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

*e-mail: ypokh@khlopin.ru

Получена 22.01.2019, после доработки 15.04.2019, принята к публикации 21.04.2019

Проведены эксперименты по нанесению защитных покрытий на различные материалы. Полученные в работе образцы обладают высокой устойчивостью [скорость выщелачивания 10^{-4} – 10^{-5} г/(см²·сут)] и могут быть использованы для долговременного хранения и/или захоронения радиоактивных отходов.

Ключевые слова: отвержденные радиоактивные отходы, химическая устойчивость, защитные покрытия

DOI: 10.31857/S0033831120020124

ВВЕДЕНИЕ

Главным направлением повышения безопасности при обращении с радиоактивными отходами является создание эффективных и малозатратных технологий, позволяющих перерабатывать весь объём РАО и получать твёрдые продукты с высокой химической устойчивостью, которые будут пригодны для длительного хранения и (или) захоронения. В основе концепции обращения с наиболее опасными высокоактивными отходами лежит принцип мультибарьерной изоляции радионуклидов от окружающей среды с помощью системы инженерных и естественных (природных) барьеров.

В число таких барьеров входят физико-химическая форма отходов, контейнер, наполнитель и геологическая формация. Одним из направлений повышения безопасности хранения отвержденных отходов является нанесение специальных покрытий на гранулированные или пористые материалы, выполняющие роль дополнительного барьера при изоляции РАО. Для получения высоких характеристик по прочности поверхностных слоев применяют различные методы, позволяющие защитить материал от внешних воздействий и повысить срок их службы. К сожалению, развитию данного направления уделяется недостаточно внимания по сравнению с другими методами изоляции РАО.

Одним из методов нанесения защитных покрытий является технология, основанная на разложении

паров летучих соединений металлов в вакууме с их последующим осаждением на поверхности (chemical vapor deposition, CVD) [1]. Исходное вещество переводится в парообразное состояние и доставляется к подложке, нагретой до температуры, при которой происходит разложение паров с образованием слоя металла (или его нелетучего соединения).

Преимуществом такой технологии является возможность нанесения покрытий на изделия сложной конфигурации, на порошки и гранулы любых материалов, выдерживающих температурный режим, а также отсутствие отходов в рабочем цикле, так как непрореагировавшее вещество улавливается и может быть использовано повторно.

Следует также отметить, что, изменяя параметры процесса (температуру, скорость подачи вещества и состав), можно варьировать свойства покрытий, добиваться необходимого уровня герметизации поверхности образцов и получать необходимые параметры герметизирующего слоя.

Примером эффективного использования технологии нанесения покрытий является опыт получения топлива высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов (ВТГР). Микротвэлы с покрытиями из пироуглерода и карбида кремния успешно выдержали реакторные испытания и показали очень высокую эффективность подобных барьеров. Покрытия из этих материалов характеризуются

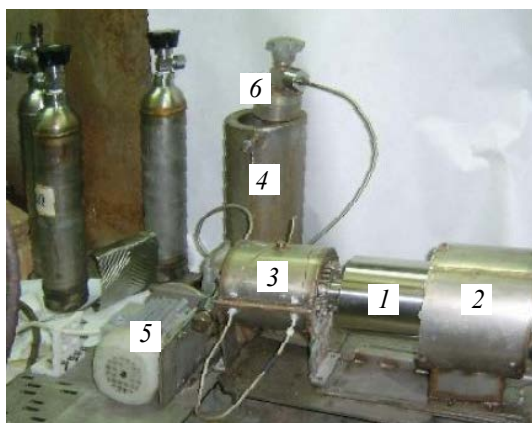


Рис. 1. Общий вид установки для проведения экспериментов по нанесению металлических защитных покрытий. 1 – реактор, 2 – термостат I, 3 – термостат II, 4 – термостат III, 5 – электропривод, 6 – приёмный контейнер.

структурой с низкой пористостью ($\approx 0.5\%$), низким коэффициентом диффузии радионуклидов и достаточно высокой радиационной устойчивостью [2]. Первые публикации на указанную тему появились более 40 лет назад, но до настоящего времени эти достижения так и не были востребованы для переработки радиоактивных отходов.

Целью представленной работы явилось проведение экспериментальных исследований по нанесению защитных металлических покрытий на керамические материалы. Представлены физико-химические характеристики полученных образцов.

Дальнейшее развитие исследований в указанном направлении позволит разработать методы надежной иммобилизации самых разнообразных отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В Радиовом институте первый опыт использования защитных покрытий был получен в ходе проведения работ по получению источников на основе ^{137}Cs .

Следующим этапом исследований были эксперименты по нанесению покрытий на пористые керамические материалы. Идея заключалась в предварительной иммобилизации ЖРО в пористые материалы путем пропитки, и для придания химической устойчивости внешнюю поверхность образца герметизировали путем нанесения металлических покрытий никеля или хрома.



Рис. 2. Внешний вид образцов после нанесения покрытия металлического никеля на пенокорунд.

В качестве исходных образцов использовали шамот (плотность 0.45 г/см^3 , пористость 80%) и пенокорунд (плотность 1.07 г/см^3 , пористость 73.3%). Перед началом обработки все образцы насыщали раствором цезия.

Защитный слой получали путем разложения паров летучих соединений металлов в вакууме с последующим осаждением на поверхности (метод CVD). Метод позволяет наносить покрытия на изделия или гранулы, являющиеся твердыми отходами и нуждающиеся в дополнительной изоляции. Исходное вещество переводится в парообразное состояние и доставляется к нагретой подложке. При этом происходит разложение паров с образованием на подложке слоя металла (хрома или никеля).

Перед началом экспериментов все образцы прогревали в вакууме при рабочей температуре и взвешивали. В качестве летучих соединений использовали бис-этилбензолхром $\text{Cr}(\text{C}_8\text{H}_{10})_2$ и комплексы тетраакис(трифторфосфин)никель $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. Схема установки для нанесения защитных покрытий представлена на рис. 1.

Образцы корунда и шамота помещали в реактор, реактор откачивали до давления не выше 1 Па , образцы нагревали до 400°C . Осаждение покрытия из металлического хрома проводили при температуре 420°C , давлении 5 Па и скорости подачи реагента 1 г/мин . Нанесение покрытий никеля на образцы проводили на той же установке при температуре 400°C , скорости подачи реагента 0.5 г/мин в течение 30 мин (толщину покрытий на полученных образцах не определяли).

Таблица 1. Скорость выщелачивания цезия из образцов после нанесения на поверхность металлических покрытий

Исходный материал и покрытие	Время выдержки, сут	Скорость выщелачивания R , г/(см ² ·сут)
Пеношамот, Сг	1	8.1×10^{-4}
	4	2.3×10^{-4}
	14	6.1×10^{-5}
	60	1.6×10^{-5}
Пеношамот, Ni	1	2.2×10^{-4}
	4	7.4×10^{-5}
	14	1.8×10^{-5}
	60	4.3×10^{-6}
Пенокорунд, Сг	1	2.1×10^{-3}
	4	5.2×10^{-4}
	14	1.5×10^{-4}
	60	3.6×10^{-5}
Пенокорунд, Ni	1	2.1×10^{-3}
	4	4.3×10^{-4}
	14	1.2×10^{-4}
	60	3.2×10^{-5}

Для определения химической устойчивости полученных образцов был выбран статический метод определения скорости выщелачивания в дистиллированной воде, как наиболее простой по аппаратурному оформлению.

Исследуемые образцы помещали в тефлоновые емкости с герметичной крышкой и заливали дистиллированной водой ($V = 50$ мл). В растворе определяли содержание цезия. Для анализа использовали эмиссионный спектральный метод анализа. Экспериментальные результаты представлены в табл. 1. Внешний вид образцов после нанесения покрытия на пенокорунд представлен на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами данные показывают, что химическая устойчивость образцов с нанесенными покрытиями достаточно высока и полученные материалы могут быть использованы для долговременного хранения радиоактивных отходов.

В заключении остановимся на результатах работ, в которых для изоляции радионуклидов было предложено использовать достаточно экзотичный материал – «реакторный палладий». В подготовленном ранее обзоре [3] нами была высказана идея об использовании одного из платиноидов, содер-

Таблица 2. Скорость выщелачивания европия из капсулированных композиций

Состав таблетки	Время выдержки, сут	Скорость выщелачивания R , г/(см ² ·сут)
50% Pd + 50% Eu ₂ O ₃	200	1.4×10^{-5}
(50% Pd + 50% Eu ₂ O ₃)Pd	200	5.1×10^{-6}
30% Pd + 70% Eu ₂ O ₃	110	2.3×10^{-6}
(30% Pd + 70% Eu ₂ O ₃)Pd	110	4.6×10^{-7}

жащегося в отработанном топливе, а именно, палладия для нужд радиохимии.¹

Для повышения химической устойчивости матричной композиции Pd–Eu₂O₃ и Pd–PdI₂ прессованные таблетки подвергали химическому палладированию.²

Для нанесения палладиевого покрытия применяли обычный состав, используемый для палладирования. Осаждение проводили в режиме длительной (2 ч) обработки при 50°C с таким расчетом, чтобы толщина слоя палладия (рассчитанная на геометрическую поверхность таблеток) составила приблизительно 10 мкм.

Результаты анализа капсулированных образцов указывают на то, что Pd покрытие имеет блочную ($D_{\text{бл}} \sim 200$ мкм) пористую структуру ($D_{\text{п}} \sim 3$ мкм, степень пористости $P = S/S_0 \sim 0.20$) и неоднородно по составу вследствие локальной разницы толщины покрытия. Скорее всего, покрытие из металлического палладия не имеет сквозных трещин, но толщина этого покрытия варьируется в широких пределах, от 0.1 до 1.5 мкм.

Капсулированные таблетки были подвергнуты выщелачиванию (табл. 2).

Наличие покрытия приводит к снижению скорости выщелачивания европия, и достигаются значения на уровне $\sim 5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-7}$ г/(м²·сут).

¹ Присутствие в «реакторном» палладии нуклида ¹⁰⁷Pd с периодом полураспада 6.5×10^5 лет ограничивает его использование в традиционных областях, но не мешает его применению в технологии переработки радиоактивных отходов (изготовление контейнеров, улавливание водорода (третия) на АЭС, иммобилизация иода-129, ТПЭ и т.д.).

² Отличительной чертой палладия является его способность растворяться в азотной кислоте. Поэтому, если использовать материалы на основе палладия для длительного хранения ТПЭ и возникнет необходимость их извлечь, будет достаточно провести растворение в кислоте с последующим экстракционным извлечением (разделением) интересующих элементов (например, америций, кюрий) [4].

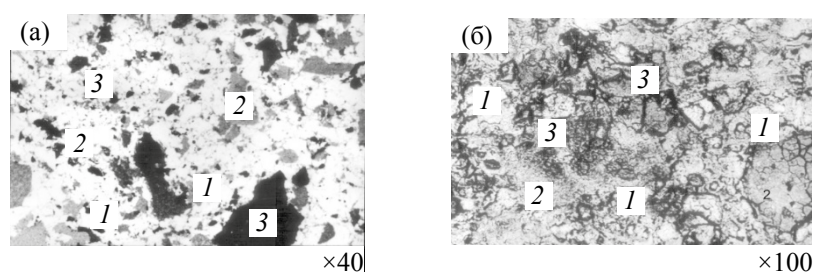


Рис. 3. Результаты электронной микроскопии для капсулированного и некапсулированных образцов таблеток, содержащих 50 мас% Pd + 50 мас% PdI₂. Толщина покрытия 0.3–0.4 мкм. (а) – фазовая структура образца № 1 в ОЭ. 1 – PdI₂, 2 – Pd, 3 – смесь PdO, PdO·H₂O, Na₂Pd₃O₄. S/S₀, %: 1 – 62, 2 – 23, 3 – 15%. Фаза 1 состоит из зерен ~40мкм, границы которых относятся к фазе 2. (б) – композиционная структура образца № 2 в ОЭ. 1–3 – области различного состава, как и в образце № 1. Pd покрытие сглаживает контраст изображения по сравнению с образцом № 1.

Аналогичные результаты были получены при нанесении покрытия палладия на образцы с иодидом палладия.³

Наличие поверхностного защитного слоя палладия приводит к существенному увеличению химической стойкости композиций.

Был проведен анализ морфологического и фазового состояния, полученного образца (рис. 3). Для сравнения приведены данные для композиции без палладиевого покрытия (50% + 50% Pd).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выборе материалов, пригодных для безопасного удаления ВАО из биосферы, основное внимание уделяется их химической устойчивости. В документах МАГАТЭ [5] сформулированы основные критерии и требования к окончательной форме отходов, подлежащих захоронению: для ограничения скорости выщелачивания радионуклидов она должна обладать достаточной химической и физической стабильностью, хорошей теплопроводностью и радиационной устойчивостью.

Полученные в работе образцы с нанесенными покрытиями никеля или хрома обладают достаточно высокой устойчивостью [скорость выщелачивания 10⁻⁴–10⁻⁵ г/(см²·сут)], и подобные материалы могут быть использованы для целей долговременного хранения радиоактивных отходов.

³ Иодид палладия вправе претендовать на роль соединения для долговременного хранения и/или окончательного захоронения радионуклидов иода ¹²⁹I. Использование «реакторного» палладия для синтеза подобных продуктов данным случае представляется вполне оправданным [5].

При нанесении дополнительного покрытия палладия на образцы таблеток, содержащих оксид европия или иодид палладия, также удается существенно снизить скорость выщелачивания. При наличии покрытия скорости выщелачивания снижаются до ~1×10⁻⁶–5×10⁻⁷ г/(м²·сут).

Для синтеза покрытий с оптимальными функциональными характеристиками необходимо знать природу происходящих структурно-фазовых превращений и структуру наносимых слоев, что в конечном итоге и определяют химическую устойчивость композиции.

Перспективным направлением дальнейших исследований может быть использование многослойных покрытий: диффузия радионуклидов через границу раздела (между отдельными слоями) должна быть гораздо меньше по сравнению с диффузией в одном и том же слое с большой толщиной. В состав многослойного покрытия можно включить слой, в котором отдельные нуклиды будут способны образовать специфические трудно-

Таблица 3. Результаты опыта по определению скорости выщелачивания иода из некапсулированных и капсулированных образцов (таблеток)

Состав таблетки	Время выдержки, сут	Скорость выщелачивания R, г/(см ² ·сут)
50% Pd + 50% PdI ₂	26	9.0×10 ⁻⁵
	78	1.7×10 ⁻⁵
	210	4.2×10 ⁻⁶
(50% Pd + 50% PdI ₂)Pd	26	2.9×10 ⁻⁵
	78	1.2×10 ⁻⁵
	210	9.0×10 ⁻⁷

растворимые соединения, и как следствие, приводить к сильному подавлению всего диффузионного процесса.

Предлагаемые методы изоляции могут оказаться менее затратными по сравнению с синтезом минералоподобных матриц (путем горячего изостатического прессования), требующим использование сложного оборудования и высоких температур.

В будущих работах следует уделить внимание и другим материалам для нанесения защитных покрытий. Вполне вероятно, что технеций может оказаться перспективным элементом с точки зрения его возможного использования для получения защитных покрытий отвержденных форм ВАО.

По мнению авторов, дальнейшее развитие исследований в указанном направлении позволит

разработать достаточно простые и малозатратные методы надежной иммобилизации самых разнообразных радиоактивных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение // М.: Наука, 2000. 496 с.
2. Verfondern K., Nabielek H., Kendall J.M. // Nucl. Eng. Technol. 2007. Vol. 39, N 5. P. 603.
3. Похитонов Ю.А., Романовский В.Н. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 1. С. 3.
4. Pokhitonov Yu., Strelkov S. // Int. Conf. «Waste Management-2006». Tucson (USA), February 2006.
5. Похитонов Ю.А. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 1. С. 21.
6. Underground Disposal of Radioactive Waste: Basic Guidance. IAEA Safety Ser. N 54. 1981.



НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ БЕТЕНЕКОВ (09.12.1943–18.02.2020)

После продолжительной болезни ушел из жизни профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой радиохимии (1999–2009 гг.) физико-технологического института Уральского федерального университета Николай Дмитриевич Бетенеков.

Н.Д. Бетенеков внёс существенный вклад в теоретический анализ закономерностей статистики, кинетики и динамики межфазного распределения радионуклидов-микрокомпонентов в рамках представлений о лабильных и инертных системах, а также с учетом коллоидных форм состояния сорбата. Предложил и защитил авторскими свидетельствами и патентами технологические решения по использованию неорганических сорбентов в схемах радиохимического анализа, в технологиях выделения радионуклидов из облученного ядерного топлива, дезактивации радиоактивно-загрязненных сточных вод и очистки питьевой воды.

Н.Д. Бетенеков – автор и соавтор более 200 научных публикаций, держатель 30 внедренных авторских свидетельств на изобретение и патентов, в том числе патентов США, стран Евросоюза, Канады и Австралии. Под его руководством защищено 11 кандидатских диссертаций.

Заслуги Н.Д. Бетенекова в области науки и образования отмечены тем, что он был избран действительным членом Российской экологической академии (2000), являлся членом редакционной коллегии журнала РАН «Радиохимия» и Межведомственного Совета по радиохимии при Президиуме РАН и Росатоме. Он лауреат первой премии ВХО им. Д.И. Менделеева (1973 г.), награжден Почетными грамотами Министерства образования РФ и Росатома (2007), отмечен знаками и почетными званиями «Изобретатель СССР», «Участник ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС», «50 лет атомной отрасли» (1995 г.), «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации» (2000), «Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации» (2004).

Светлая память о Николае Дмитриевиче Бетенекове навсегда останется в сердцах его коллег.

Редколлегия журнала «Радиохимия», коллеги, друзья