

СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 2, 2021

Молибдатные комплексы Np(V) с катионами Cs ⁺ во внешней сфере <i>М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова, А. М. Федосеев</i>	103
Получение и исследование уранатов редкоземельных элементов состава LnU ₃ O _{10,5} ·6H ₂ O (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm), LnU ₆ O _{19,5} ·10H ₂ O (Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) и LnU ₂ O _{7,5} (Ln – Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) <i>Н. Г. Черноруков, О. В. Нипрук, К. А. Клиньшова, Г.Н. Черноруков, О. Н. Тумаева</i>	110
Фотолиз ионов нептуния в растворах уксусной кислоты <i>В. П. Шилов, А. М. Федосеев</i>	121
Применение СВЧ излучения для получения порошка диоксида урана из его триоксида <i>К. С. Пилюшенко, С. Е. Винокуров, Ю. М. Куляко, Т. И. Трофимов, Д. А. Маликов, С. А. Перевалов, Б. В. Савельев, Б. Ф. Мясоедов</i>	126
Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов N-алкил(арил)карбамоилметилфосфин оксидами в присутствии ионной жидкости <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, О. И. Артюшин, Е. В. Шарова, В. А. Хвостиков</i>	132
Наночелчирательное извлечение урана и тория из водных растворов <i>В. О. Каптакоев, В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, П. Г. Зеленин, Е. А. Козлитин</i>	139
Очистка газовой среды от радиоаэрозолей CsOH и Cs ₂ MoO ₄ , меченных цезием-137 <i>В. В. Кулемин, И. А. Румер, С. А. Кулюхин</i>	142
Экспериментальные исследования процесса выщелачивания долгоживущих радионуклидов ¹⁴ C и ³⁶ Cl из облученного графита <i>А. О. Павлюк, С. Г. Котляревский, Р. И. Кан, А. Г. Волкова, Е. В. Захарова</i>	149
После реакторные радиохимические исследования отработавшего ядерного топлива реактора ВВЭР-440 <i>В. Н. Момотов, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, В. Н. Курприянов</i>	160
Радиохимический анализ отработавшего ядерного топлива реактора РБМК-1000 <i>В. Н. Момотов, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, В. Н. Курприянов</i>	172
Метод тритиевого зонда в исследовании адсорбционных слоев лизоцима на поверхности детонационных наноалмазов <i>М. Г. Чернышева, Г. А. Бадун, А. В. Синолиц, А. В. Егоров, Т. Б. Егорова, А. Г. Попов, А. Л. Ксенофонтов</i>	185
Разделение долгоживущих радионуклидов на анионообменном картридже QMA LIGHT при производстве радиофармпрепаратов на основе ¹⁸ F <i>В. О. Крот, С. Д. Бринкевич, Д. И. Бринкевич, А. А. Иванюкович</i>	193

МОЛИБДАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Np(V) С КАТИОНАМИ Cs⁺ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

© 2021 г. М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова*, А. М. Федосеев

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

Получена 17.10.2019, после доработки 07.12.2019, принята к публикации 08.12.2019

Исследовано строение двух новых молибдатных комплексов Np(V) состава Cs₂[(NpO₂)₂(MoO₄)₂(H₂O)] × H₂O (I) и Cs₃[(NpO₂)(MoO₄)₂] (II). В структуре I два независимых диоксокатиона NpO₂⁺ связываются в пары катион-катионным взаимодействием, один независимый диоксокатион является лигандом, другой – координирующим центром. Два независимых тетрадентатно-мостиковых молибдат-иона связывают пары диоксокатионов в анионный каркас. Координационный полиэдр обоих атомов Np – пентагональная бипирамида. Структура II имеет цепочечное строение, два независимых бидентатно-мостиковых молибдат-иона связывают диоксокатионы NpO₂⁺ в анионные цепочки, и атом Np(1) имеет координационное окружение в виде тетрагональной бипирамиды, экваториальную плоскость которой формируют атомы кислорода четырех анионов MoO₄²⁻.

Ключевые слова: нептуний(V), катионы щелочных металлов, молибдаты, синтез, кристаллическая структура, катион-катионное взаимодействие.

DOI: 10.31857/S0033831121020015

Молибдатные соединения *f*-элементов представляют значительный интерес в плане развития координационной химии в целом, поскольку в некоторых случаях дают начало новым классам координационных соединений, не встречающихся в случае *d*-элементов, например, такие как додекамолибдаты четырехвалентных тория, урана, нептуния и плутония [1], октамолибдаты Np(V) состава M₆[(NpO₂)₂(Mo₈O₂₈)] · 2H₂O (M = NH₄, K, Rb, Cs, Tl) [2] или гетерополимолибдаты шестивалентных америция и плутония с цезием в качестве центрального атома Cs₁₅[Cs(AnO₂)₁₂(MoO₄)₂₀] · nH₂O [3].

Весьма подробно были исследованы молибдатные комплексы Np(V) с катионами щелочных металлов Li⁺, Na⁺ и K⁺ с разным соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻. С катионами Li⁺ было выделено одно соединение состава Li₂[(NpO₂)₂(MoO₄)₂(H₂O)] · 8H₂O [4] с соотношением 1 : 1. С катионами Na⁺ выделено пять соединений с соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ от 1 : 1 до 1 : 3 состава Na₂[(NpO₂)₂(MoO₄)₂(H₂O)] · H₂O [5], Na₄[(NpO₂)₂(MoO₄)₃(H₂O)] · 5H₂O [4],

Na₆[(NpO₂)₂(MoO₄)₄] · 2H₂O [6], Na₆[(NpO₂)₂(MoO₄)₄] · 5H₂O [6], Na₅[(NpO₂)(MoO₄)₃] · 5H₂O [4].

Соединения с внешнесферными катионами K⁺ представлены двумя соединениями: K₃NpO₂(MoO₄)₂ [7] (соотношение NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ = 1 : 2) и соединением K₄(H₅O₂)[(NpO₂)₃(MoO₄)₄] · 4H₂O [8], в котором также можно выделить анионные слои с соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ = 1 : 2, а в межслоевом пространстве находятся однозарядные катионы NpO₂⁺, K⁺ и гидроксония H₅O₂⁺. С катионами Cs⁺ было исследовано два соединения с соотношением 1 : 1 : Cs₂(NpO₂)₂Mo₂O₈ [9] и Cs[(NpO₂)(MoO₄)(H₂O)] [10], причем оказалось, что в первом из них анионы включены не как изолированные тетраэдры MoO₄²⁻, а в виде centrosимметричных анионов Mo₂O₈⁴⁻.

В продолжение систематического изучения молибдатных комплексных соединений актинидов в данной работе исследовано строение новых молибдатов нептуноила и цезия с соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ = 1 : 1 и 1 : 2 состава Cs₂[(NpO₂)₂(MoO₄)₂(H₂O)] · H₂O (I) и Cs₃[(NpO₂)(MoO₄)₂] (II).

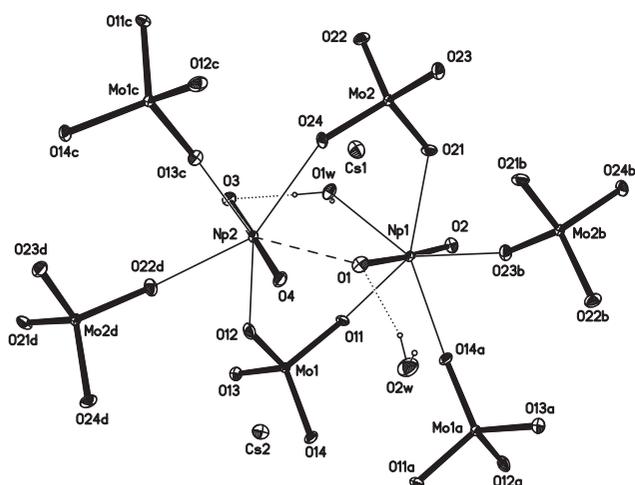


Рис. 1. Фрагмент структуры I. Эллипсоиды температурных смещений показаны с 30%-ной вероятностью. Пунктирной линией показана КК связь, точечными линиями показаны водородные связи. Операции симметрии: а – $(1-x, 1-y, 1-z)$; б – $(1-x, 1-y, -z)$; в – $(1/2+x, 3/2-y, -1/2+z)$; д – $(1/2+x, 3/2-y, 1/2+z)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного служил раствор 0.2 моль/л нитрата Np(V), не содержащий свободной азотной кислоты, полученный центрифугированием суспензии гидроксида Np(V) в растворе 0.2 моль/л NpO_2NO_3 ; рабочие растворы готовили из молибдата цезия марки х.ч. Для синтеза комплекса I готовили растворы с общим содержанием Mo, не превышающим 0.5 моль/л, концентрацией NpO_2NO_3 не более 0.05 моль/л и соотношением $[\text{Mo}] : [\text{H}^+]$ в интервале (3–5) : 1, задаваемым путем добавления 3 моль/л HNO_3 в раствор 1 моль/л Cs_2MoO_4 . Полученные растворы нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 160–180°C. Комплекс II получали нагреванием раствора 1 моль/л Cs_2MoO_4 , подкисленного 3 моль/л HNO_3 до соотношения $[\text{Mo}] : [\text{H}^+]$ в интервале (5–10) : 1, в запаянной стеклянной ампуле при 180–200°C.

Рентгенодифракционные эксперименты проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение $\text{MoK}\alpha$). Измеряли интенсивности рефлексов в полусфере обратного пространства. Параметры элементарных ячеек уточняли по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности вводили поправки на поглощение с помощью программы SADABS [11]. Структуры расшифровывали прямым методом (SHELXS97 [12]) и уточняли

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	I	II
Формула	$\text{O}_{28}\text{H}_8 \text{Mo}_4\text{Cs}_4\text{Np}_4$	$\text{O}_{10}\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Np}$
<i>M</i>	2319.46	987.61
<i>T</i> , К	100(2)	293(2)
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/m$
<i>a</i> , Å	7.8472(5)	8.5141(3)
<i>b</i> , Å	16.9692(10)	6.0566(2)
<i>c</i> , Å	11.5359(6)	13.4617(5)
β , град	92.537(3)	107.719(2)
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	1534.62(16); 2	661.24(4); 2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	5.020	4.960
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	14.636	14.491
Количество измеренных/независимых отражений	43236/11505	14114/3112
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	7090	2330
Количество уточняемых параметров	194	91
$R(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0447; 0.0899	0.0560; 0.1336
$R(F)$; $wR(F^2)$ [весь массив]	0.0815; 0.0990	0.0807; 0.1476
GOOF	0.851	1.023
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	3.740; -3.991	6.217; -9.261

полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [13]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Кристалл I состоял из двух доменов с вкладом второго домена 0.3374(7). Атомы H молекул воды в структуре I найдены с помощью программы [14]. Позиции атомов H уточняли с $U_{\text{H}} = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$ и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах приведены в табл. 2, 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депоненты CCDC 1957696, 1957697.

Таблица 2. Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре $\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)*

Связь	d	Угол	ω
Np(1)=O(1)	1.868(7)	O(1)Np(1)O(2)	176.4(3)
Np(1)=O(2)	1.833(7)	O(11)Np(1)O(14a)	72.9(2)
Np(1)–O(11)	2.392(7)	O(21)Np(1)O(23b)	71.0(2)
Np(1)–O(14a)	2.421(7)	O(14a)Np(1)O(23b)	70.9(2)
Np(1)–O(21)	2.456(6)	O(11)Np(1)O(1w)	74.3(2)
Np(1)–O(23b)	2.406(7)	O(21)Np(1)O(1w)	71.1(2)
Np(1)–O(1w)	2.533(7)		
Np(2)=O(3)	1.854(7)	O(3)Np(2)O(4)	179.2(3)
Np(2)=O(4)	1.858(7)	O(1)Np(2)O(12)	70.9(2)
Np(2)–O(1)	2.460(7)	O(1)Np(2)O(24)	71.5(2)
Np(2)–O(13c)	2.459(7)	O(13c)Np(2)O(24)	72.3(2)
Np(2)–O(12)	2.543(7)	O(22d)Np(2)O(12)	70.8(2)
Np(2)–O(22d)	2.383(7)	O(22d)Np(2)O(13c)	78.6(2)
Np(2)–O(24)	2.472(6)		
(Mo(1)–O) _{средн}	1.764(8)	[OMo(1)O] _{средн}	109.4(4)
(Mo(2)–O) _{средн}	1.766(7)	[OMo(2)O] _{средн}	109.5(4)
Np(1)⋯Np(2)	4.0993(5)	Np(1)O(1)Np(2)	142.2(4)

* Операции симметрии: а – $(1-x, 1-y, 1-z)$; б – $(1-x, 1-y, -z)$; в – $(1/2+x, 3/2-y, -1/2+z)$; д – $(1/2+x, 3/2-y, 1/2+z)$.

Таблица 3. Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре $\text{Cs}_3[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$ (II)*

Связь	d	Угол	ω
Np(1)=O(1)	1.813(11)	O(1)Np(1)O(2)	178.7(6)
Np(1)=O(2)	1.823(13)	O(11)Np(1)O(21)	94.2(4)
Np(1)–O(11)	2.359(9) × 2	O(11a)Np(1)O(11)	85.2(5)
Np(1)–O(21)	2.326(10) × 2	O(21)Np(1)O(21a)	85.8(6)
		O(11a)Np(1)O(21a)	94.2(4)
(Mo(1)–O) _{средн}	1.752(13)	[OMo(1)O] _{средн}	109.5(8)
(Mo(2)–O) _{средн}	1.762(15)	[OMo(2)O] _{средн}	109.5(10)

* Операция симметрии: а – $(x, 3/2-y, z)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$ представлен структурой соединения $\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) (рис. 1, табл. 2).

Два кристаллографически независимых атома Np находятся в общем положении и имеют координационное окружение в виде пентагональных бипирамид с «ильными» атомами кислорода в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды атома Np(1) образуют атомы кислорода четырех анионов MoO_4^{2-} и молекулы воды. Отклонение атомов кислорода от среднеквадратичной плоскости не превышает 0.083(5) Å. Экваториальную плоскость бипирамиды атома Np(2) образуют атомы кислорода четырех молибдат-анионов и «ильный» атом кислорода соседнего диоксокациона NpO_2^+ . Экваториальная плоскость неплоская в пре-

делах 0.391(4) Å, максимальное отклонение имеет «ильный» атом кислорода.

В структуре I имеет место катион-катионное (КК) взаимодействие. Два независимых диоксокациона NpO_2^+ связываются в пары, один независимый диоксокацион является лигандом, другой – координирующим центром. Расстояние $\text{Np} \cdots \text{Np}$ в структуре I равно 4.0993(5) Å, угол $\text{Np}(1)\text{O}(1)\text{Np}(2)$ равен 142.2(4)°, и двугранный угол между экваториальными плоскостями бипирамид равен 58.4(1)°.

Два кристаллографически независимых молибдат-иона являются тетраденатно-мостиковыми лигандами, связывающими пары диоксокационов в анионный каркас (рис. 2).

Координационное окружение двух кристаллографически независимых катионов Cs^+ можно

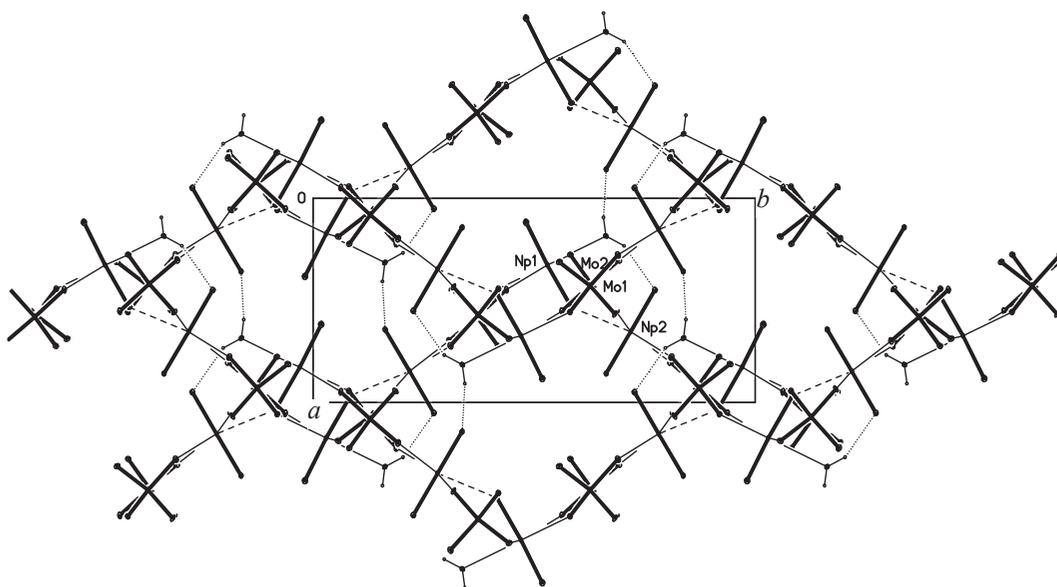


Рис. 2. Анионный нептуноил-молибдатный каркас в структуре I, проекция вдоль направления [001]. Пунктирными линиями показаны КК связи, точечными линиями показаны водородные связи с координационными молекулами воды.

описать как 11- и 12-вершинник. Окружение атома Cs(1) формируют 11 атомов кислорода диоксокатионов NpO_2^+ , анионов MoO_4^{2-} и молекулы воды O(1w), расположенных на расстояниях 3.126(7)–3.704(8) Å (среднее значение 3.306 Å). Координационное окружение атома Cs(2) формируют 12 атомов кислорода диоксокатионов NpO_2^+ , анионов MoO_4^{2-} и двух молекул воды O(2w), расположенных на расстояниях от 3.100(7) до 3.788(8) Å (среднее значение 3.338 Å). Координационные полиэдры (КП) атомов цезия связываются друг с другом общими вершинами, ребрами и гранями в катионный каркас.

В структуре I присутствуют две независимые молекулы воды. Молекула воды O(1w) входит в координационное окружение атома Np(1), молекула O(2w) является кристаллизационной. Молекула воды O(1w) включена также в координационное окружение атома Cs(1), в кислородном окружении атома Cs(2) находятся две молекулы O(2w). Кристаллическую упаковку стабилизирует система во-

дородных связей, в которых акцепторами протонов выступают «ильные» атомы кислорода нептуноила (табл. 4). В результате пары КП атомов Np(1) и Np(2), связанные КК взаимодействием, объединяются через молекулы воды в цепочки вдоль направления [100] в кристалле.

В молибдатных комплексах Np(V) с внешнесферными катионами Li^+ [4], Na^+ [5] и описанного выше нового комплекса с Cs^+ с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$ вне зависимости от размера внешнесферного катиона наблюдается КК взаимодействие, связывающее диоксокатионы в пары. Интересно, что состав натриевого и цезиевого соединений одинаков, основу обеих структур составляет анионный нептуноил-молибдатный каркас, но способ связывания полиэдров в пары разный. В натриевой структуре $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5], два КП объединяются через общее ребро – «ильный» атом кислорода и мостиковый атом кислорода молибдат-иона. Расстояние $\text{Np} \cdots \text{Np}$ здесь мень-

Таблица 4. Водородные связи в структуре I

D–H \cdots A	D–H, Å	H \cdots A, Å	D \cdots A, Å	D–H \cdots A, град	Операция симметрии для A
$\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)					
O(1w)–H(1) \cdots O(3)	0.83(3)	2.07(5)	2.813(10)	150(9)	$x - 1, y, z$
O(1w)–H(2) \cdots O(4)	0.84(3)	1.87(5)	2.662(9)	156(11)	
O(2w)–H(3) \cdots O(1)	0.84(3)	2.05(4)	2.872(11)	166(14)	$x + 1, y, z$
O(2w)–H(4) \cdots O(2)	0.84(3)	2.00(5)	2.787(11)	157(10)	

ше чем в **I** и равно 3.727(1) Å, угол NpONp равен 114.3(4)° и двугранный угол между экваториальными плоскостями бипирамид равен 94.2°. В каналах нептуноил-молибдатного каркаса вдоль направления [010] располагаются зигзагообразные цепочки из катионов Na, КП которых в виде 6-вершинников сформированы атомами кислорода NpO_2^+ , MoO_4^{2-} и молекул воды. В структуре **I** катионы Cs^+ локализируются в больших полостях анионного каркаса, образуя катионный каркас, и в координации с катионами цезия участвуют все атомы кислорода NpO_2^+ , MoO_4^{2-} и молекул воды, за исключением «ильного» атома кислорода O(1).

В обеих структурах $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и **I** по два независимых молибдат-иона, но в **I** это тетрадентатно-мостиковые анионы, связанные с четырьмя разными атомами Np, а натриевой структуре тетрадентатно- и тридентатно-мостиковые анионы. В тридентатном анионе одна кислородная вершина является общей для двух атомов Np, две другие кислородные вершины связывают по одному атому Np, и одна вершина остается свободной.

В отличие от соединений $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и **I** литиевое соединение $\text{Li}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [4] имеет слоистую структуру. Для катионов Li^+ характерно формирование гидратных оболочек, которые располагаются в межслоевом пространстве и взаимодействуют с анионными нептуноил-молибдатными слоями через водородное связывание, при этом способ связывания КП атомов Np(1) и Np(2) в пары такой же, как в **I**. В литиевой структуре расстояние $\text{Np} \cdots \text{Np}$ равно 4.0944(5) Å, угол Np(1)O(1)Np(2) равен 138.7(3)°, экваториальные плоскости бипирамид Np(1) и Np(2) составляют двугранный угол 48.2(2)°.

Строение комплекса **I** отличается от строения исследованного ранее $\text{Cs}[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$ [10]. В структуре последнего соединения нет КК взаимодействия. Кристаллографически независимый атом Np, расположенный на оси 2, имеет кислородное окружение в виде пентагональной бипирамиды, экваториальную плоскость которой формируют атомы кислорода четырех анионов MoO_4^{2-} и молекулы воды. Экваториальная плоскость неплоская в пределах ± 0.189 Å. Длины связей внутри КП атома Np равны: $\text{Np}=\text{O}$ 1.854(4) Å, $\text{Np}-\text{O}_{\text{MoO}_4}$ 2.442(4) Å (средн.) и

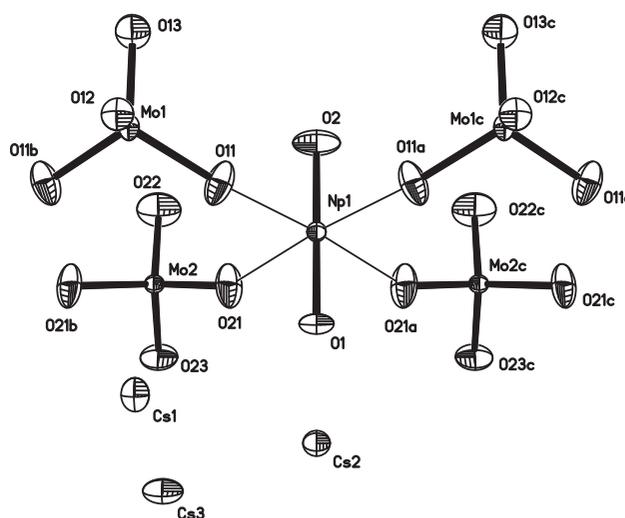


Рис. 3. Фрагмент структуры **II**. Эллипсоиды температурных смещений показаны с 30%-ной вероятностью. Операции симметрии: a – $(x, 1/2 - y, z)$; b – $(x, 3/2 - y, z)$; c – $(x, 1 + y, z)$.

$\text{Np}-\text{O}_w$ 2.474(7) Å. Один независимый молибдат-анион является тетрадентатно-мостиковым лигандом. Анионы MoO_4^{2-} и катионы NpO_2^+ связываются в анионный каркас, внутри которого располагаются катионы Cs^+ . КП атома Cs в виде 10-вершинника формируют атомы кислорода анионов MoO_4^{2-} и катионов NpO_2^+ . Молекулы координационной воды образуют водородные связи с «ильными» атомами кислорода нептуноила, объединяя КП атомов Np в цепочки вдоль направления [010] в кристалле (расстояние $\text{O}_w \cdots \text{O}_{y1}$ 2.74 Å).

Комплекс с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ представлен структурой соединения $\text{Cs}_3[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$ (**II**) (рис. 3).

Атом Np(1) находится в частном положении на плоскости *m* (позиция 2e) и имеет координационное окружение в виде тетрагональной бипирамиды с «ильными» атомами кислорода в апикальных позициях, экваториальную плоскость бипирамиды формируют атомы кислорода четырех анионов MoO_4^{2-} . В комплексе **II** в экваториальной плоскости КП атома Np(1) наблюдаются небольшие угловые искажения, длины связей $\text{Np}-\text{O}$ близки в пределах погрешности (табл. 3).

Ранее в структуре $\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [8] был найден КП в виде centrosymmetric

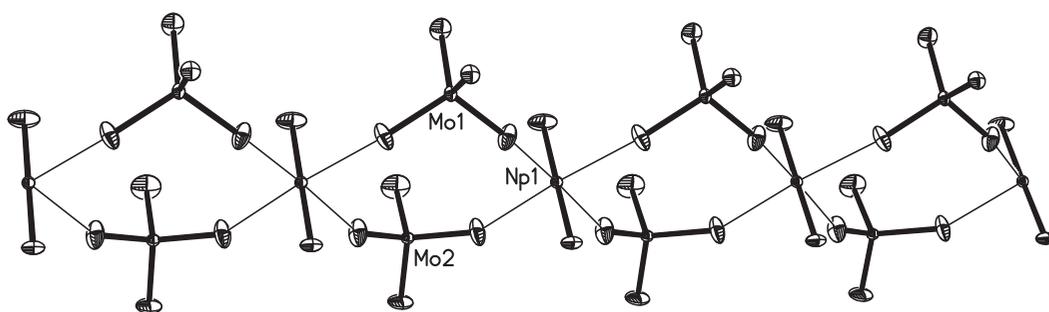


Рис. 4. Анионная нептуноил-молибдатная цепочка в структуре II.

ной тетрагональной бипирамиды для атома Np(1) диоксокациона NpO_2^+ в межслоевом пространстве. Квадратная координация в экваториальной плоскости для «межслоевого» диоксокациона NpO_2^+ формируется за счет двух атомов кислорода от эквивалентных анионов MoO_4^{2-} (длины связей 2.393(7) Å) и двух «ильных» атомов (длины связей 2.394(6) Å) из соседних слоев. Все валентные углы ONpO практически не отличаются от 90° (88.9(2)–91.1(2)°), и в целом строение тетрагональной бипирамиды близко к идеальному.

В соединении II два кристаллографически независимых молибдат-иона находятся в частных положениях на плоскости *m* (позиции 2e). Они выполняют бидентатно-мостиковую функцию, связывая диоксокационы NpO_2^+ в анионные цепочки (рис. 4).

Три кристаллографически независимых катиона Cs^+ занимают частные положения на плоскости *m* (позиции 2e). Координационные полиэдры атомов Cs(1), Cs(2) и Cs(3) описываются как 13-, 10- и 8-вершинники. Длины связей внутри КП атомов цезия изменяются следующим образом: для атома Cs(1) 3.067(16)–3.807(12) Å (среднее значение 3.438 Å), для атома Cs(2) 3.099(17)–3.794(12) Å (среднее значение 3.369 Å) и для атома Cs(3) 2.824(13)–3.511(7) Å (среднее значение 3.253 Å). Щелочные катионы располагаются в слоях, параллельно диагональной плоскости (101) (рис. 5). Слои скрепляются между собой в катионный каркас, в больших полостях которого помещаются анионные цепочки, вытянутые вдоль направления [010].

В отличие от цепочечного молибдата II в исследованных ранее комплексах Np(V) с катионами Na^+ и K^+ состава $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6], $\text{K}_3[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ [7] и $\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [8] (соотношение NpO_2^+ :

$\text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$) основной структурный мотив – анионные нептуноил-молибдатные слои одинакового строения. Пентагидрат $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [6] имеет каркасную структуру, возможно, из-за включения в состав соединения большего числа молекул воды по сравнению с дигидратом $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. КП атомов Np во всех соединениях – пентагональные бипирамиды и из двух анионов MoO_4^{2-} , приходящихся на диоксокацион NpO_2^+ , один является бидентатно-мостиковым, другой – тридентатно-мостиковым. Следовательно, для комплексов с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ при переходе от комплексов с катионами Na^+ и K^+ во внешней сфере к комплексу с крупными катионами Cs^+ кардинально меняется структура соединения. Цезиевое соединение безводное, как и калиевое соединение $\text{K}_3[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2]$, но в нем два бидентатно-мостиковых аниона MoO_4^{2-} формируют тетрагональную экваториальную плоскость бипирамиды, связывая диоксокационы в нептуноил-молибдатные цепочки. Свободные атомы кислорода анионов включаются в координационное окружение катионов Cs^+ .

Отметим, что цепочечное строение наблюдалось у соединения $\text{Na}_5[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [4] с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 3$. Здесь кислородное окружение в экваториальной плоскости бипирамиды Np(V) формируют два бидентатно-мостиковых аниона, связывающих диоксокационы в цепочки, и монодентатный анион дополняет кислородное окружение до пяти.

Таким образом, исследовано строение двух новых молибдатных комплексов Np(V) с внешнесферными катионами Cs^+ состава $\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (соотношение 1 : 1, I) и $\text{Cs}_3[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$ (соотношение 1 : 2, II). Сравнение комплексов с соотношением 1 : 1 и

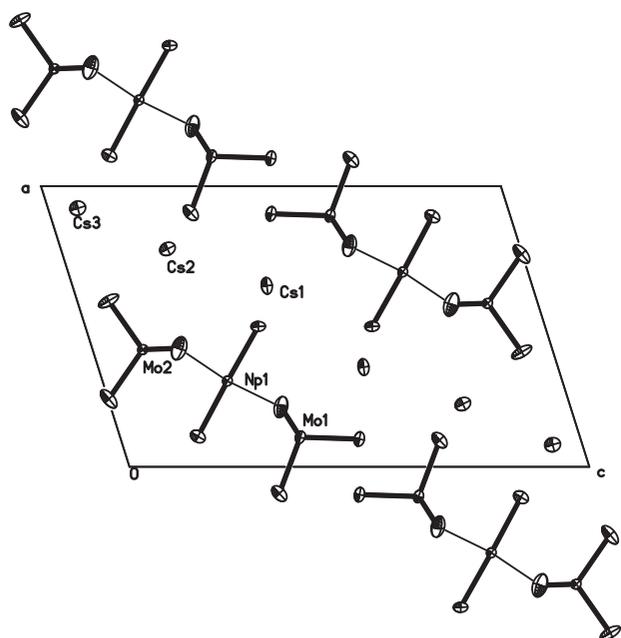


Рис. 5. Упаковка анионных цепочек в кристалле II. Проекция вдоль направления [010].

внешнесферными катионами Li^+ , Na^+ и Cs^+ показало, что во всех этих соединениях наблюдается КК взаимодействие, связывающее КП двух независимых атомов Np в пары, и связывание осуществляется либо через общую вершину, либо через общее ребро. Во всех соединениях в КП одного из двух независимых атомов Np включена молекула воды. Состав натриевого и цезиевого соединений одинаков, основу обеих структур составляет анионный нептуноил-молибдатный каркас, но способ связывания координационных полиэдров в пары разный. Литиевое соединение имеет слоистую структуру, в межслоевом пространстве располагаются гидратированные катионы Li^+ , взаимодействующие с нептуноил-молибдатными слоями через водородное связывание. Способ связывания КП в пары в литиевом и цезиевом соединении одинаков. Сравнение комплексов с соотношением 1 : 2 и внешнесферными катионами Na^+ , K^+ и Cs^+ показало, что строение цезиевого комплекса меняется кардинально. В натриевых и калиевых соединениях предпочтительно слоистое строение с одинаковыми нептуноил-молибдатными слоями и КП атомов Np в виде пентагональных бипирамид. В цезиевом соединении анионные нептуноил-молибдатные цепочки располагаются в больших полостях катионного каркаса и КП атомов Np – тетрагональные бипирамиды.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118040590105-4) и Программой 15 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чарушникова И.А., Гоголев А.В., Григорьев М.С., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 5. С. 395.
2. Буданцева Н.А., Григорьев М.С., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 193.
3. Григорьев М.С., Федосеев А.М. // Тез. VI нац. кристаллохимической конф. Суздаль, 1–4 июня 2011 г. С. 54.
4. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 4. С. 304.
5. Григорьев М.С., Батулин Н.А., Плотникова Т.Э. Буданцева Н.А. // Координац. химия. 1994. Т. 20, № 7. С. 552.
6. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 5. С. 7.
7. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. Буданцева Н.А., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 5. С. 7.
8. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. Буданцева Н.А., Батулин Н.А., Регель Л.Л. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 19.
9. Григорьев М.С., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Антипин М.Ю. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 6. С. 500.
10. Григорьев М.С., Батулин Н.А., Плотникова Т.Э. Федосеев А.М., Буданцева Н.А. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 1. С. 19.
11. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
13. Sheldrick, G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1, P. 3.
14. Nardelli M. // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 32, N 3. P. 563.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СОСТАВА $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm), $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) И $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$ (Ln – Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

© 2021 г. Н. Г. Черноруков, О. В. Нипрук*, К. А. Клиньшова,
Г. Н. Черноруков, О. Н. Тумаева

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23а
* e-mail: nipruk@yandex.ru*

Получена 23.10.2019, после доработки 13.12.2019, принята к публикации 18.12.2019

Взаимодействием синтетического скупита $\text{UO}_3\cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ с водными растворами нитратов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu в гидротермальных условиях при температуре 200°C и различной кислотности реакционной среды получено 17 неизвестных ранее индивидуальных кристаллических соединений состава $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm), $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy), $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$ (Ln – Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Методами химического анализа, рентгенографии, ИК спектроскопии и термографии установлен их состав и строение, изучены процессы дегидратации и термораспада. Показано влияние радиусов и электронного строения атомов на состав и строение полученных соединений.

Ключевые слова: уранаты, редкоземельные элементы, синтез, рентгенография, ИК спектроскопия, термография.

DOI: 10.31857/S0033831121020027

ВВЕДЕНИЕ

Уранаты редкоземельных элементов являются хорошей экспериментальной базой для установления факторов, определяющих возможность синтеза соединений заданного состава и строения. Среди таких факторов можно выделить размерные параметры атомов редкоземельных элементов в виде их радиусов, а также вид валентных электронов ($6s^25d^14f^n$) и вакантных электронных орбиталей типа $6p^65d^n$. Для оценки вклада этих факторов при формировании индивидуальных соединений ранее в условиях гидротермального синтеза были получены уранаты щелочных элементов от лития до цезия [1–5]. При этом было установлено, что при полном подобии вида валентных s -электронов и вакантных электронных p - и d -орбиталей щелочных элементов

синтезированные уранаты имеют различный состав и строение. Наиболее вероятной причиной наблюдаемых различий был назван весьма широкий диапазон значений ионных радиусов (могут быть рассмотрены системы других радиусов), которые изменяются от $r_{\text{ион}} = 0.68 \text{ \AA}$ для Li до $r_{\text{ион}} = 1.65 \text{ \AA}$ для Cs, определяя тем самым различную форму координационных полиэдров $M(\text{I})$.

Наряду с этим в работах [6–8] на примере ряда уранатов $3d$ -переходных элементов Mn, Co, Ni, Cu, Zn в степени окисления +2 было установлено, что близость значений ионных радиусов, лежащих в диапазоне 0.74–0.91 Å, соответствующем октаэдрической координации, является главной причиной, определяющей полное подобие в составе и строении уранатов $3d$ -переходных элементов. Известны и другие работы [9–11], в которых показано,

что фактором, определяющим подобие в составе и строении уранатов, являются геометрические размеры атомов структурообразующих элементов, а подобие в их электронном строении носит вторичный характер.

Для редкоземельных элементов, включая La и Ln, характерно одинаково направленное действие фактора подобия их внешних валентных $6s^25d^1$ электронов и фактора близости размерных параметров ($r_{Ln^{3+}}$), определяющих форму координационных полиэдров РЗЭ. Однако эффект лантанидного сжатия приводит к уменьшению ионных радиусов от 1.03 Å для La до 0.80 Å для Lu. Различие в радиусах первого и последнего лантанида достигает 22%, и это может проявляться в составе и строении исследуемых уранатов.

Уранаты РЗЭ могут быть отнесены к числу соединений, которые будут иметь важное практическое значение. Значительная часть редких земель является продуктами деления урана и в весомых количествах содержится в радиоактивных отходах – продуктах топливного ядерного цикла. Такие отходы могут служить источником промышленного получения РЗЭ. Информация об уранатах РЗЭ необходима при реализации различных разделительных схем в процессах переработки урансодержащих радиоактивных отходов. Сведения о соединениях урана(VI) и РЗЭ важны для понимания химизма процессов формирования и последующей трансформации природных соединений урана в минеральные образования вторичного происхождения, поскольку такие процессы протекают и в настоящее время в связи с использованием значительного количества уранового сырья в современных ядерных технологиях. Несмотря на большую научную и практическую значимость исследованию уранатов редкоземельных элементов посвящено ограниченное число публикаций, включающих синтез, изучение кристаллографических и термических свойств безводных соединений состава Ln_6UO_{12} (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) [12–19]. Информация о кристаллогидратах уранатов редкоземельных элементов в литературе до проведения наших исследований полностью отсутствовала.

В нижеследующем сообщении представлены методики синтеза уранатов РЗЭ от La до Lu, изу-

чен их состав и строение, исследованы состояние и роль H_2O в формировании структуры, установлены границы размерных параметров атомов РЗЭ ($r_{Ln^{3+}}/r_{O^{2-}}$), величины которых лимитируют возможность образования уранатов заданного состава и строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединений $LnU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm), $LnU_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ (Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb), $LnU_2O_{7.5}$ (Ln – Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) использовали аналогичный набор реагентов, включающий синтетический аналог минерала скупита $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ [20] и нитраты редкоземельных элементов. Синтез триуранатов проводили при $pH < 3$, гексауранатов – при $pH 3–6.5$, диуранатов – при $pH > 6.5$. Для этого в тefлоновую ампулу помещали 500 мг $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ и заливали 100 мл 0.5 моль/л раствора Ln(III). Кислотность реакционной смеси регулировали способом приготовления раствора редкоземельного элемента. Значение $pH \approx 3$ создавали растворением $Ln(NO_3)_3$ (х.ч.) в воде. Для создания $pH > 3$ оксид Ln_2O_3 заливали эквивалентным количеством азотной кислоты, выдерживали в течение нескольких часов до установления необходимого значения pH , затем полученный раствор отделяли от нерастворившегося осадка фильтрованием. Реакционную смесь переносили в тefлоновую ампулу, которую затем помещали в стальной автоклав и выдерживали при $200^\circ C$ в течение 10 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Концентрацию урана в полученных образцах определяли фотометрически по реакции с арсеназо III ($\lambda_{max} = 650$ нм, $pH 3$) после их растворения в серной кислоте [21]. Редкоземельные элементы в водных растворах определяли фотометрическим титрованием 10^{-3} моль/л раствором трилона Б в присутствии ксиленолового оранжевого. Точку эквивалентности находили графически по пересечению линейных участков кривых фотометрического титрования [22]. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре UV-1650 (Shimadzu). Массовую долю H_2O во всех образцах определяли весовым методом после их прокаливания при $600^\circ C$ в течение 2 ч. Рентгенографические характеристики образцов измеряли на дифрактоме-

Таблица 1. Результаты химического анализа уранатов редкоземельных элементов

Соединение	Ln ₂ O ₃ , мас %		UO ₃ , мас %		H ₂ O, мас %		$r_{Ln^{3+}}$, Å	$r_{Ln^{3+}}/r_{O^{2-}}$
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
LaU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O	14.4	14.3	76.0	75.9	9.6	9.5	1.04	0.76
CeU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O	14.5	14.4	75.9	75.9	9.6	9.5	1.02	0.75
PrU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O	14.6	14.5	75.9	75.8	9.6	9.5	1.00	0.74
NdU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O	14.8	14.5	75.7	75.6	9.5	9.4	0.99	0.73
NdU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	8.2	8.1	83.1	83.0	8.7	8.7		
SmU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O	15.3	15.2	75.2	75.1	9.5	9.4	0.97	0.71
SmU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	8.4	8.4	82.9	82.8	8.7	8.7		
EuU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	8.5	8.4	82.8	82.7	8.7	8.6	0.95	0.70
GdU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	8.7	8.7	82.6	82.5	8.7	8.6	0.94	0.69
TbU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	8.8	8.7	82.5	82.5	8.7	8.5	0.89	0.65
DyU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	9.0	8.9	82.4	82.3	8.7	8.6	0.88	0.64
DyU ₂ O _{7.5}	24.6	24.5	75.4	75.3	–	–		
HoU ₂ O _{7.5}	24.8	24.7	75.2	75.1	–	–	0.86	0.63
ErU ₂ O _{7.5}	25.1	25.0	74.9	74.8	–	–	0.85	0.62
TmU ₂ O _{7.5}	25.2	25.1	74.8	74.7	–	–	0.85	0.62
YbU ₂ O _{7.5}	25.6	25.6	74.4	74.3	–	–	0.81	0.60
LuU ₂ O _{7.5}	25.8	25.7	74.2	74.1	–	–	0.80	0.59

тре XRD-6000 (Shimadzu). Функциональный состав уранатов определяли с помощью ИК спектрометра FTIR-8400s (Shimadzu). Термическую устойчивость изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Labsis фирмы Setaram.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты химического анализа уранатов РЗЭ. Здесь же представлены значения ионных радиусов РЗЭ по Белову и Бокио для координационного числа 6, а также отношения $r_{Ln^{3+}}/r_{O^{2-}}$, которые могут быть использованы для ориентировочной оценки наиболее вероятной формы металл-кислородных координационных полиэдров РЗЭ в составе исследуемых уранатов.

В соответствии с представленными в табл. 1 результатами следует ожидать получения трех групп уранатов РЗЭ. К первой группе могут быть отнесены формульные аналоги состава LnU₃O_{10.5}·6H₂O. Эта группа включает уранаты от лантана до самария. Для РЗЭ, расположенных в периодической системе после самария, получить представителей данной группы не удалось. Наиболее вероятной

причиной формульной аналогии среди уранатов La, Ce, Pr, Nd, Sm следует считать близость ионных радиусов La, Ce, Pr, Nd, Sm в границах от 1.03 Å для La до 0.97 Å для Sm, что характерно для семерной и более высокой координации [23] в структуре кислородных полиэдров РЗЭ.

Вторая группа уранатов имеет состав LnU₆O_{19.5}·10H₂O и включает производные Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, она частично перекрывается с первой группой. Перекрывание первой и второй группы уранатов может быть обусловлено практически совпадающим интервалом $r_{Ln^{3+}}/r_{O^{2-}}$, объединяющим их координационные возможности. Соединения второй группы могут быть синтезированы только в слабокислых растворах при pH 3–6.5. В более кислой среде (pH < 3) образуются уранаты, принадлежащие первой группе.

Третья группа уранатов РЗЭ состава LnU₂O_{7.5} объединяет производные Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Она может быть синтезирована при pH > 6.5 и применительно к данному ряду РЗЭ не может быть получена в виде соединений иного состава и строения.

Влияние кислотности среды на состав образующихся соединений является следствием сложных

Таблица 2. Рентгенографические характеристики уранатов РЗЭ

LnU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O											
La		Ce		Pr		Nd		Sm			
<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %		
7.047	49	7.081	51	7.036	48	7.025	49	7.047	47		
6.018	20	6.059	19	6.115	21	5.961	19	6.009	18		
3.476	96	3.493	95	3.491	91	3.472	87	3.474	96		
3.115	100	3.127	100	3.110	100	3.114	100	3.106	100		
2.765	19	2.768	18	2.767	16	2.756	11	2.755	15		
2.475	23	2.475	21	2.438	21	2.463	19	2.463	18		
2.455	24	2.438	25	2.349	27	2.348	28	2.348	30		
2.278	22	2.281	12	2.273	14	2.275	9	2.275	15		
2.168	16	2.167	14	2.165	11	2.166	10	2.155	9		
2.001	33	2.003	33	2.004	34	2.001	19	2.001	19		
1.919	33	1.938	29	1.921	31	1.931	28	1.931	22		
1.883	12	1.894	13	1.905	18	1.883	9	1.881	11		
LnU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O											
Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %
7.510	60	7.492	70	7.453	83	7.439	86	7.435	70	7.431	65
6.405	3	6.323	4	6.345	3	6.329	5	6.326	4	6.335	3
6.106	5	6.125	6	6.036	3	6.044	5	6.050	5	6.057	4
5.595	8	5.618	6	5.582	8	5.571	5	5.578	7	5.575	7
4.606	10	4.595	12	4.578	10	4.567	13	4.563	10	4.559	10
4.387	9	4.364	9	4.354	7	4.350	8	4.349	8	4.352	7
3.824	5	3.834	4	3.819	4	3.818	5	3.816	5	3.811	5
3.734	25	3.719	25	3.707	29	3.707	29	3.698	27	3.693	26
3.566	10	3.552	11	3.539	13	3.534	12	3.544	12	3.531	13
3.477	85	3.476	77	3.469	75	3.467	78	3.453	85	3.469	86
3.395	32	3.395	30	3.386	29	3.386	31	3.387	32	3.388	33
3.344	4	3.353	11	3.341	13	3.336	12	3.340	11	3.341	12
3.154	100	3.150	100	3.143	100	3.141	100	3.142	100	3.143	100
2.890	6	2.877	12	2.870	13	2.867	13	2.869	14	2.873	14
2.860	15	2.848	19	2.843	19	2.842	22	2.839	20	2.838	22
2.540	29	2.534	34	2.530	28	2.527	31	2.526	31	2.525	30
2.492	14	2.484	17	2.476	14	2.475	17	2.472	17	2.471	17
2.246	19	2.246	14	2.242	15	2.241	13	2.243	16	2.243	17
2.065	6	2.062	8	2.060	6	2.058	6	2.059	9	2.060	10
1.991	45	1.989	46	1.987	36	1.986	37	1.986	45	1.986	48
1.937	18	1.936	17	1.935	14	1.933	13	1.933	20	1.933	21
1.928	19	1.922	21	1.924	14	1.912	16	1.911	18	1.907	19
1.861	18	1.859	23	1.857	15	1.856	18	1.856	25	1.857	26

Таблица 2. (Продолжение)

LnU ₂ O _{7.5}											
Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %
4.169	36	4.156	33	4.152	33	4.133	31	4.128	39	4.099	36
3.515	6	3.537	8	3.531	6	3.529	7	3.485	8	3.489	8
3.437	100	3.437	100	3.436	100	3.432	100	3.430	100	3.429	100
3.180	19	3.184	23	3.181	21	3.188	18	3.185	19	3.183	12
2.856	6	3.845	9	2.857	8	2.855	6	2.855	8	2.860	7
2.649	59	2.650	50	2.637	51	2.635	53	2.630	58	2.629	56
2.085	6	2.077	7	2.067	8	2.063	5	2.059	8	2.057	6
1.987	12	1.984	14	1.991	14	1.981	13	1.977	12	1.971	16
1.963	9	1.934	6	1.936	6	1.931	7	1.929	7	1.929	8

гетерогенных равновесий с участием различных ионных и молекулярных форм урана(VI) в растворе. Ранее в статьях [24–27] на примере уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов и ураногерманатов было показано, что химическое состояние U(VI) в растворах его солей в значительной степени зависит от кислотности реакционной среды. Так, в приведенной на рис. 1 диаграмме, рассчитанной по методике, изложенной в работах [25, 26], показано, что в нитратных растворах при $\text{pH} \leq 3$ практически весь уран(VI) находится в виде уранильных групп UO_2^{8+} , а заряд всех ионных форм урана(VI) имеет положительное значение. В менее кислых средах при $3 < \text{pH} < 6.5$ заряд ионных и молекулярных форм U(VI) уменьшается до нулевых и даже отрицательных значений. В слабощелочных и

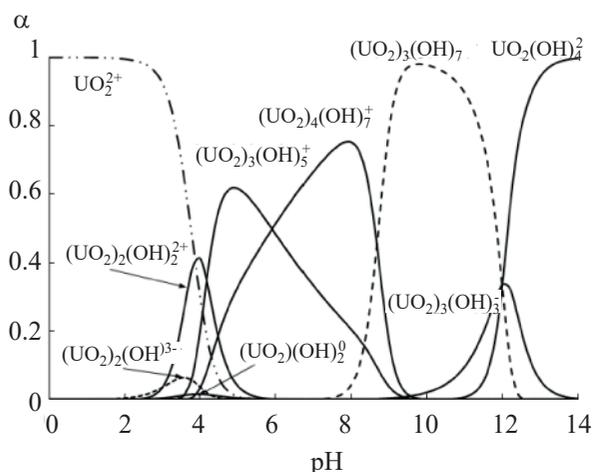


Рис. 1. Диаграмма состояния U(VI) в водных растворах ($C_U = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, α – мольная доля соответствующей формы).

даже щелочных средах конверсия U(VI) продолжается и приводит к образованию в растворах лишь анионных форм урана, исключая участие уранильных функциональных групп в реакции синтеза.

Для установления причин, определяющих возможность отнесения уранатов РЗЭ к группам формульных аналогов, рассмотрим особенности их строения.

Приведенные в табл. 2 и на рис. 2 результаты рентгенофазового анализа показывают, что все принадлежащие первой группе уранаты La, Ce, Pr, Nd,

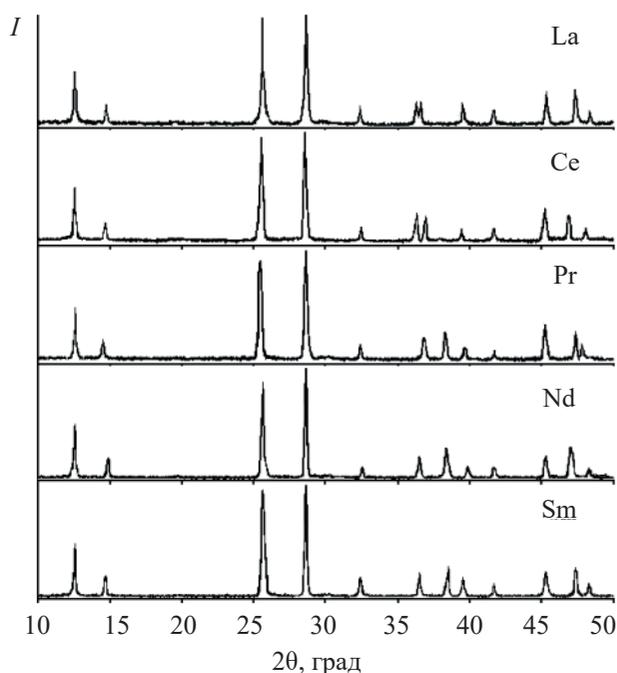


Рис. 2. Рентгенограммы соединений $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Sm состава $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ являются кристаллографически подобными соединениями. Каждому из них соответствует сходный по положению на оси 2θ и относительной интенсивности максимумов отражения набор межплоскостных расстояний с индексами hkl . Это позволяет считать, что уранаты данной группы являются полными кристаллографическими аналогами.

На каждой из представленных на рис. 2 дифрактограмм в области малых углов 2θ присутствуют весьма интенсивные максимумы отражения, свидетельствующие о слоистом характере структуры. Ниже при анализе данных ИК спектроскопии и термографии будет показано, что слои вида $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{4.5}]_{2\infty}^{\delta-}$ или $[\text{U}_3\text{O}_{10.5}]_{2\infty}^{\delta-}$ содержат только полиэдры урана, которые объединены в трехмерную решетку катионными формами межслоевых атомов $\text{Ln}^{\delta+}$ в форме координационных полиэдров LnO_n . В качестве многочисленных примеров такого типа структуры в соединениях U(VI) можно привести скупит [20], фосфаты [28], арсенаты [29] и др [30].

Для оценки функционального состава и специфики строения соединений $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ было выполнено ИК спектроскопическое исследование. Все представленные в табл. 3 спектральные данные, относящиеся к соединениям $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, достаточно просты и характеристичны. Они содержат три группы колебательных частот. Среди них колебания уранильного фрагмента $\text{UO}_2^{\delta+}$, представлены в спектре только одной интенсивной полосой ν_{as} в интервале $865\text{--}874\text{ см}^{-1}$, что может являться следствием его линейности и равноплечности. Наличие в спектре колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ подтверждает, что уран в соединениях $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проявляет степень окисления +6.

Колебания H_2O в спектрах триуранатов представлены полосами $\delta(\text{HOH})$ в области $1612\text{--}1617\text{ см}^{-1}$ и интегральными полосами $\nu(\text{HO-H})$ с максимумами в области $3380\text{--}3388\text{ см}^{-1}$ без разделения на ν_{as} и ν_{s} . Некоторое смещение полосы $\delta(\text{HOH})$ в коротковолновую область и отсутствие разделения $\nu(\text{HO-H})$ на ν_{as} и ν_{s} является следствием участия H_2O в образовании Н-связей. Для установления механизма дегидратации триуранатов РЗЭ и оценки места H_2O в их структуре было выполнено термографическое исследование. На рис. 3 приведена термограмма $\text{LaU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Термограммы триуранатов Ce, Pr, Nd, Sm незначительно отличаются температурами

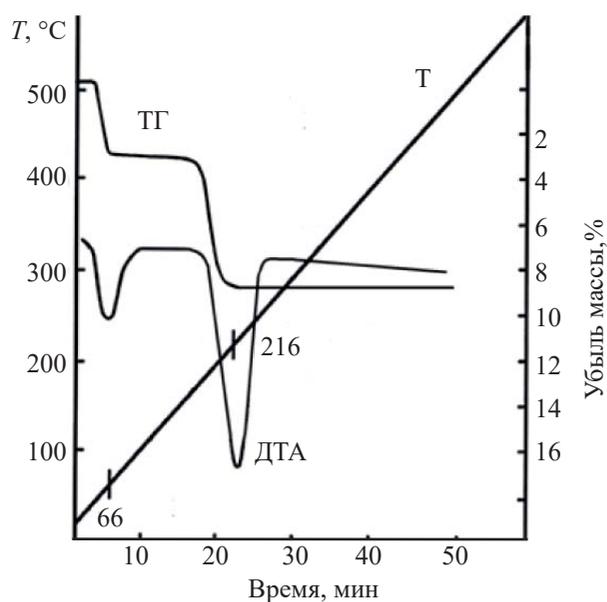


Рис. 3. Термограмма соединения $\text{LaU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

дегидратации в сторону их увеличения от производных La к производному Sm. Удаление 2 молекул H_2O в расчете на формульную единицу соединения проходит одностадийно в соответствии с первым эндозэффектом на кривой ДТА при 66°C без изменения дифрактограмм. Такое поведение при дегидратации в совокупности с данными ИК спектроскопии свидетельствует о том, что 2 молекулы H_2O сохраняют колебательную индивидуальность, не занимают в структуре соединений самостоятельных кристаллографических позиций, не входят в координационное окружение РЗЭ, выполняют функцию компенсации заряда слоя и удерживаются в структуре слабыми Н-связями. Последующие 4 молекулы H_2O образуют координационное окружение РЗЭ, удерживаются в структуре координационными связями РЗЭ–О и занимают самостоятельные кристаллографические позиции. Их удаление вызывает координационную ненасыщенность РЗЭ и, как следствие, разрушение кристаллической решетки триураната до аморфного состояния. Аморфные продукты термораспада в интервале $600\text{--}800^\circ\text{C}$ кристаллизуются с образованием полных кристаллографических аналогов состава $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}$.

Рассмотрим далее гексауранаты состава $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, где Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, отнесенные нами ко второй группе. Выше отмечалось, что три- и гексауранаты образуют две независимые группы индивидуальных кристаллических

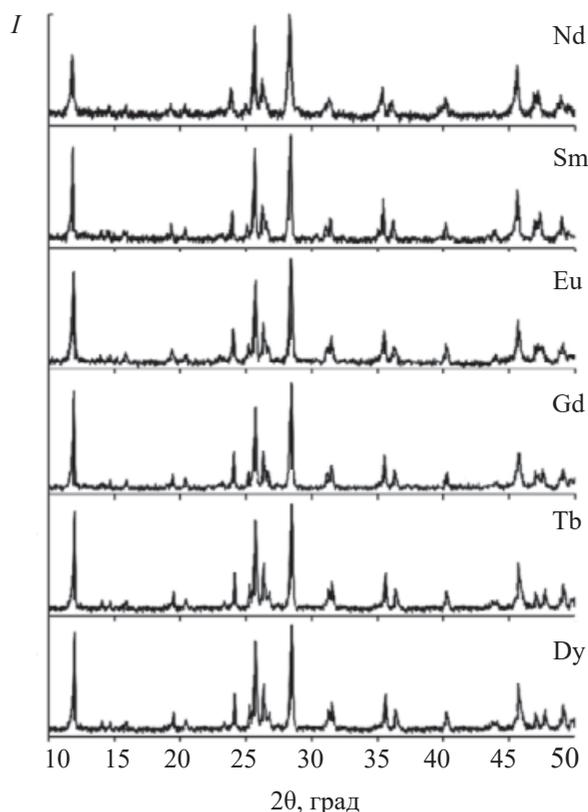


Рис. 4. Рентгенограммы соединений $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

соединений при участии в синтезах одних и тех же представителей ряда РЗЭ. Этот результат получен за счет различной кислотности реакционной среды. Все представленные в табл. 1 соединения $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) являются не только формульными, но и кристаллографическими аналогами. Рентгенограммы данных соединений содержат наборы максимумов отражения с близкими значениями 2θ и их относительными интенсивностями (табл. 2). На рис. 4 в качестве иллюстрации приведены дифрактограммы всех гексауранатов. Наличие интенсивных максимумов отражения в области малых углов 2θ , характерных для уранильных соединений, свидетельствует о формировании соединений со слоистым типом структуры.

Для оценки функционального состава гексауранатов РЗЭ было проведено ИК спектроскопическое исследование. В табл. 3 приведено отнесение частот. Каждый из спектров содержит одинаковое число близких по положению и относительной интенсивности полос поглощения, что свидетельствует об аналогичном характере искажений коор-

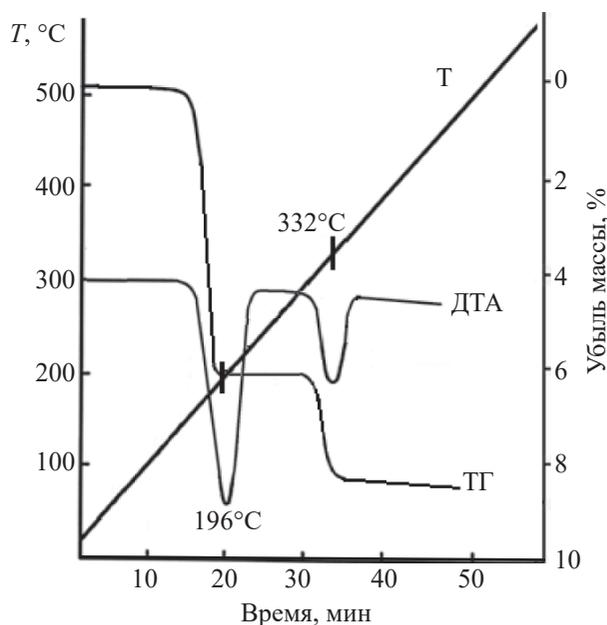


Рис. 5. Термограмма соединения $\text{EuU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

динационных полиэдров U(VI), Ln и молекул H_2O . В спектрах хорошо выражены три типа полос поглощения. Среди них колебания уранильного фрагмента $\text{UO}_2^{\delta+}$, колебания уран-гидроксидных групп UOH и колебания молекулярной H_2O . Колебания $\nu(\text{UO}_2^{\delta+})$ разделены на составляющие ν_{as} и ν_{s} , что указывает на нелинейную либо неравноплечную конфигурацию уранильного фрагмента $\text{UO}_2^{\delta+}$. При этом для всех гексауранатов положение полос ν_{as} и ν_{s} хорошо согласуется с математической моделью $\nu_{\text{s}} = 0.912\nu_{\text{as}} - 1.04$ (cm^{-1}), предложенной в работе [31]. Полоса $\delta(\text{H}_2\text{O})$ в спектре каждого гексаураната смещена в коротковолновую область и находится в интервале $1613\text{--}1620$ cm^{-1} , что, как отмечалось выше, является характерным признаком участия H_2O в образовании H-связей при сохранении молекулярной индивидуальности воды. По этой же причине колебания ν_{as} и ν_{s} представлены в спектрах интегральными полосами с максимумами в области $3471\text{--}3475$ cm^{-1} наряду с полосами поглощения, относящимися к $\nu(\text{H}_2\text{O})$ в молекулярной форме. В ИК спектрах присутствуют полосы в области $3319\text{--}3326$ cm^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям групп $\nu(\text{UO}\text{--}\text{H})$ в составе полиэдров урана. Соответствующие полосы $\delta(\text{UOH})$ расположены при $961\text{--}963$ cm^{-1} . Это весьма низкие, но вполне вероятные полосы поглощения при до-

Таблица 3. Отнесение полос в ИК спектрах уранатов РЗЭ

Соединение	Волновое число, см ⁻¹					
	$\nu_{as}(\text{UO}_2^{2+})$	$\nu_s(\text{UO}_2^{2+})$	$\delta(\text{UOH})$	$\nu(\text{UO-H})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
LaU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O	865 с	–	–	–	1615 с	3388 с
CeU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O	874 с	–	–	–	1616 с	3379 с
PrU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O	864 с	–	–	–	1614 с	3378 с
NdU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O	870 с	–	–	–	1617 с	3376 с
SmU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O	868 с	–	–	–	1612 с	3380 с
NdU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	914 с	827 ср	962 сл	3320 пл	1613 с	3473 с
SmU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	914 с	825 ср	963 сл	3319 пл	1620 с	3475 с
EuU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	909 с	824 ср	962 сл	3320 пл	1613 с	3475 с
GdU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	907 с	826 ср	963 сл	3322 пл	1615 с	3472 с
TbU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	906 с	824 ср	962 сл	3324 пл	1617 с	3472 с
DyU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	905 с	825 ср	961 сл	3326 пл	1614 с	3471 с
DyU ₂ O _{7.5}	871 с	–	–	–	–	–
HoU ₂ O _{7.5}	869 с	–	–	–	–	–
ErU ₂ O _{7.5}	871 с	–	–	–	–	–
TmU ₂ O _{7.5}	868 с	–	–	–	–	–
YbU ₂ O _{7.5}	870 с	–	–	–	–	–
LuU ₂ O _{7.5}	871 с	–	–	–	–	–

статочной большой приведенной массе колебательного фрагмента UOH.

Для оценки состояния и роли H₂O в формировании структуры LnU₆O_{19.5}·10H₂O было проведено термографическое исследование в сочетании с методом рентгенографии и ИК спектроскопии. Термограммы гексауранатов Nd, Sm, Eu, Gd, Tb и Dy в целом аналогичны и отличаются лишь температурами дегидратации, которые незначительно увеличиваются от Nd к Dy. Процесс дегидратации протекает в два этапа (кривая ТГ, рис. 5). Первый эффект на кривой ДТА наблюдается при 190–206°C и соответствует удалению 7 из 10 молекул H₂O на формульную единицу гексаураната и образованию фазы LnU₆O_{19.5}·3H₂O. Удаление воды на первом этапе дегидратации приводит к уширению дифракционных максимумов отражения и уменьшению их интенсивности (рис. 6). Это может указывать на то, что молекулы H₂O удерживаются в структуре гексаураната не только за счет Н-связей, но и в результате участия в координационном окружении РЗЭ. В ИК спектрах продуктов дегидратации состава LnU₆O_{19.5}·3H₂O исчезают полосы $\nu(\text{H}_2\text{O})$ в интервале 3471–3475 см⁻¹ и полосы $\delta(\text{H}_2\text{O})$ при 1613–1620 см⁻¹, но сохраняются полосы $\nu(\text{UO-H})$ при 3319–3326 см⁻¹ и $\delta(\text{UOH})$ при 961–963 см⁻¹. Такой вид может иметь спектр, если в продукте дегидратации будут содержаться

не 3 молекулы H₂O, а эквивалентное им количество гидроксидных групп в составе соединения Ln[(UO₂)₆O_{4.5}(OH)₆]. Процесс полной дегидратации данных соединений завершается в интервале температур 302–332°C конденсацией гидроксидных групп и образованием аморфной смеси состава Ln₂O₃·12UO₃.

Рассмотрим далее соединения, отнесенные нами к третьей группе производных U(VI) и РЗЭ от Dy до Lu. Характерной особенностью этой группы соединений является близость ионных радиусов (табл. 1) РЗЭ от 0.88 до 0.80 Å. Соответствующее им отношение $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}$ лежит в узком диапазоне 0.64–0.59, характерном для шестерной координации. Следует отметить еще одну важную особенность соединений третьей группы. При осуществлении синтеза в гидротермальных условиях получаемые соединения являются безводными фазами. Это возможно, если U(VI) и Ln в соединении координационно насыщены и потребность в молекулах H₂O как компенсаторе координационной емкости отсутствует.

В соответствии с представленными в табл. 1 результатами химического анализа все соединения имеют состав LnU₂O_{7.5} и являются формульными аналогами. Повторные синтезы всех соединений данной группы легко воспроизводимы, и для каж-

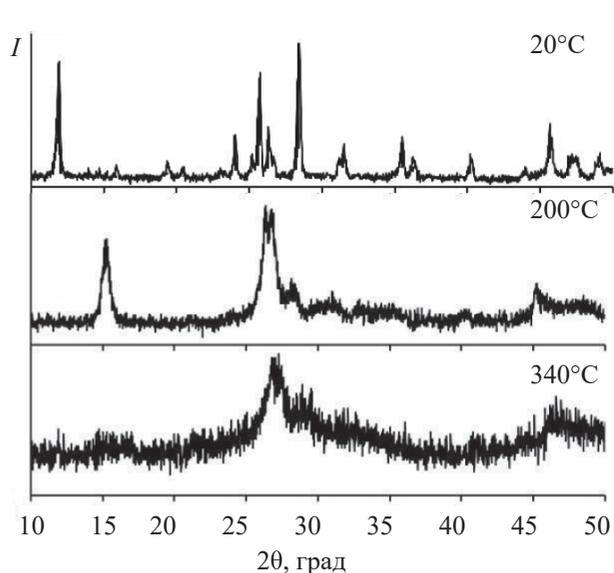


Рис. 6. Рентгенограммы $\text{EuU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его дегидратации при 200 и 340°C.

дого из них характерны близкие значения межплоскостных расстояний и сопоставимые интенсивности приведенных в табл. 2 дифракционных максимумов. На рис. 7 представлена типичная для всех диуранатов РЗЭ дифрактограмма диураната гольмия. Судя по отсутствию на дифрактограмме данного соединения максимумов отражения в области малых углов 2θ , характерных для уранильных соединений, слоистый тип структуры диураната гольмия и других РЗЭ иттриевой группы не реализуется. Вместе с тем, в ИК спектре каждого соединения этой группы присутствует единственная полоса поглощения в интервале $868\text{--}871\text{ см}^{-1}$, соответствующая антисимметричному валентному колебанию ν_{as} группы $[\text{O}\cdots\text{U}\cdots\text{O}]^{\delta+}$ (табл. 3). В соответствии с литературными данными [32] полоса $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ в уран-кислородном полиэдре с шестерной координацией U(VI) расположена в области $935\text{--}940\text{ см}^{-1}$. Семерная координация приводит к удлинению связей $\text{U}\cdots\text{O}$ в уранильной группе и понижению волнового числа до $900\text{--}915\text{ см}^{-1}$ [32]. Наблюдаемые нами значения $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ при $868\text{--}871\text{ см}^{-1}$ в спектре диуранатов $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$ также является следствием удлинения связей $\text{U}\cdots\text{O}$. Это приводит к ослаблению роли уранильной группы в формировании слоистого типа структуры. На основании изложенного следует считать, что в соединениях $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$ реализуется не слоистый, а каркасный тип структуры. Для подтверждения

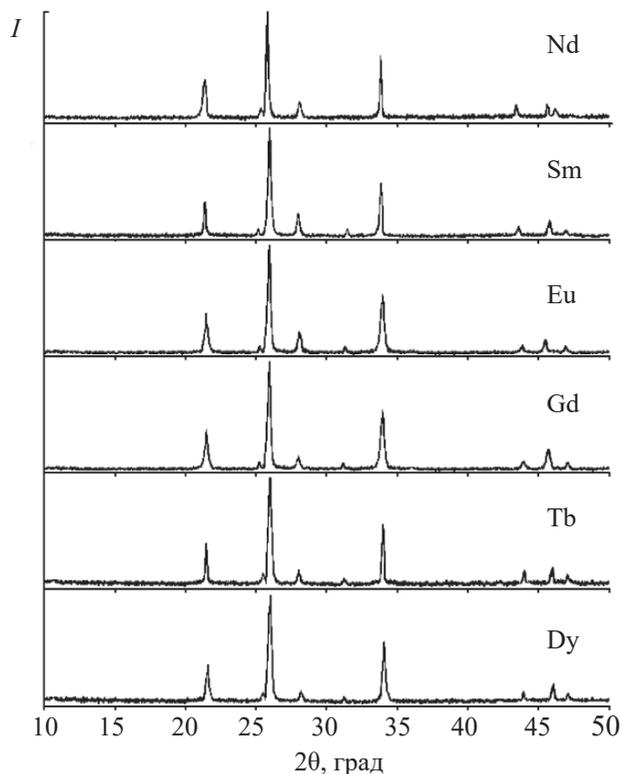


Рис. 7. Рентгенограммы соединений $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$.

этого типа структуры $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$ нами выполнены высокотемпературные рентгеновские измерения в широком интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ с шагом 50°C . В результате установлено, что каждое из исследуемых соединений проявляет высокую термическую устойчивость, а их рентгенограммы содержат полностью идентичные наборы дифракционных максимумов отражения до 900°C включительно. При температуре выше $900\text{--}950^\circ\text{C}$ происходит термораспад $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$ на кристаллические фазы Ln_2O_3 и U_3O_8 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данном сообщении исследовано 17 неизвестных ранее соединений U(VI) и редкоземельных элементов. Взаимодействие урана(VI) с РЗЭ от La до Lu приводит к образованию трех групп различных по составу и строению индивидуальных кристаллических соединений. В каждой группе соединения состава $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm), $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) и $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$ (Ln – Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) являются полными формульными,

кристаллографическими и функциональными аналогами. Внутригрупповое подобие и межгрупповое различие в составе и строении уранатов РЗЭ является примером влияния на структуру соединений так называемого размерного фактора ($r_{Ln^{3+}}/r_{O^{2-}}$), проявляющегося в РЗЭ в виде лантанидного сжатия. Уранаты РЗЭ могут быть использованы как формы химического связывания урана в природной среде и в различных технологических процессах в виде индивидуальных кристаллических соединений.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00096).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Арова М.И. // ЖНХ. 2013. Т. 58, № 6. С. 707–709.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1306007X>
2. Нипрук О.В., Черноруков Г.Н., Абражеев Р.В., Кострова Е.Л. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 8. С. 829–833.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17080073>
3. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Кострова Е.Л., Черноруков Г.Н. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 6. С. 494–497.
4. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Черноруков Г.Н., Кострова Е.Л., Чаплиева К.А. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 417–419.
5. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Кострова Е.Л. // ЖНХ. 2015. Т. 60, № 11. С. 1452–1456.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15110021>
6. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Чаплиева К.А., Черноруков Г.Н. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 5. С. 551–556.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16050110>
7. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Князев А.В., Арова М.И., Чаплиева К.А. // ЖНХ. 2013. Т. 58, № 1. С. 11–16.
8. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Чаплиева К.А., Черноруков Г.Н. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 6. С. 490–493.
9. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Черноруков Г.Н., Седелкина О.С. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 321–323.
10. Zhang Y., Aughterson R., Karatchevtseva I., Kong L., Tran T.T., Čejka Y., Aharonovich I., Lumpkin G.R. // New J. Chem. 2018. Vol. 42, N 15. P. 12386–12393.
<https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
11. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Черноруков Г.Н., Абражеев Р.В., Чаплиева К.А. // ЖОХ. 2019. Т. 89, № 1. С. 81–86.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X1901013X>
12. Hrudananda Jena, Asuvathraman R., Govindan Kutty K.V. // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 280. P. 312–317.
13. Krishnaiah M.V., Seenivasan G., Srirama Murti P., Mathews C.K. // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 306. P. 10–14.
14. Venkata Krishnan R., Manikandan P. Hrudananda Jena, Nagarajan K. // Thermochim. Acta. 2008. Vol. 472. P. 95–98.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.02.018>
15. Manjulata Sahu, Krishnan K, Saxena MK, Ramakumar K.L. // J. Alloys Compds. 2009. Vol. 482. P. 141–146.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.104>
16. Tang M, Holliday K.S., Jiang C., Valdez J.A., Uberuaga B.P., Dickerson P.O., Dickerson R.M., Wang Y., Czerwinski K.R., Sickafus K.E. // J. Solid State Chem. 2010. Vol. 183, N 4. P. 844–848.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.020>
17. Venkata Krishnan R., Jena H., Govindan Kutty K.V., Nagarajan K. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. Vol. 101, N 1. P. 371–377.
<https://doi.org/10.1007/s10973-009-0618-y>
18. Krishnan R.V., Babu R., Panneerselvam G., Ananthasivan K., Antony M.P., Nagarajan K. // Ceram. Int. 2012. Vol. 38, N 6. P. 5277–5280.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.044>
19. Shukla B., Sanjay Kumar N.R., Sekar M., Chandra Shekar N.V., Jena H., Asuvathraman R. // J. Alloys Compds. 2016. Vol. 672. P. 393–396.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.202>
20. Нипрук О.В., Князев А.В., Черноруков Г.Н., Пыхова Ю.П. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 2. С. 128–131.
<https://doi.org/10.1134/S1066362211020044>
21. Марков В.К., Верный Е.А., Виноградов А.В. и др. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 502 с.
22. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия

- редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
23. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
24. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Захарычева Н.С. // Геохимия. 2018. Т. 56, № 8. С. 798–811.
<https://doi.org/10.1134/S0016752518080083>
25. Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Zakharycheva N.S., Kostrova E.L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 311, N 1. P. 519–529.
<https://doi.org/10.1007/s10967-016-5044-6>
26. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Еремина А.А., Кострова Е.Л., Чаплиёва К.А. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 4. С. 332–338.
27. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Пыхова Ю.П., Годованова Н.С., Еремина А.А. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 410–415.
28. Locock A.J., Burn P.C. // Amer. Mineral. 2003. Vol. 88. P. 240–244.
29. Locock A.J., Burns P.C. // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 176. P. 18–26.
[https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00299-8](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00299-8)
30. Krivovichev S., Burns P., Tananaev I. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds. Elsevier, 2007. 504 p.
31. Bagnall K.W., Wakerley M.W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. P. 329–330.
32. Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения. Минск: БГУ, 1981. 431 с.

ФОТОЛИЗ ИОНОВ НЕПТУНИЯ В РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. В. П. Шилов*, А. М. Федосеев

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4*

** e-mail: ShilovV@ipc.rssi.ru*

Получена 17.10.2019, после доработки 25.12.2019, принята к публикации 30.12.2019

Исследованы фотохимические реакции Np(VI) и Np(V) в растворах 0.5–17.3 моль/л CH_3COOH (НАс). Обнаружено, что при облучении УФ светом происходит восстановление Np(VI) до Np(V) . Начальная скорость восстановления Np(VI) максимальна в растворе 0.5–1 моль/л НАс и снижается с ростом концентрации НАс, что связано с образованием высших ацетатных комплексов Np(VI) . После частичного восстановления Np(VI) в результате облучения его концентрация продолжает убывать в темновой реакции с продуктами окисления НАс. Восстановление Np(V) протекает с индукционным периодом, после которого реакция ускоряется. Это вызвано появлением и накоплением Np(IV) , который образует катион-катионный комплекс с Np(V) . Комплекс поглощает свет, что приводит к реакции Np(V) с НАс. Np(IV) в уксуснокислых растворах окисляется кислородом до Np(V) .

Ключевые слова: фотолиз, нептуний(VI) и (V), уксусная кислота

DOI: 10.31857/S0033831121020039

Исследования в области фотохимии актинидов представляются целесообразными в связи с разработкой методов стабилизации актинидов в заданных степенях окисления. Подходящей средой для изучения фотолитических реакций является уксусная кислота и ее водные растворы. Уксусная кислота (НАс) весьма устойчива к действию окислителей. Достаточно упомянуть, что Am(VI) (стандартный потенциал пары Am(VI)/(V) равен 1.60 В [1]) остается неизменным в концентрированных растворах CH_3COOH несколько часов [2]. Однако облучение УФ и видимым светом уксуснокислых растворов U(VI) приводит к образованию U(IV) [3].

Известно [4], что в растворах 0.01–1.0 моль/л HClO_4 под действием УФ света Np(VI) восстанавливается и Np(V) окисляется, причем эффективность первой реакции растет, а второй – снижается с уменьшением концентрации кислоты. Предполагалось, что при переходе к растворам CH_3COOH под действием УФ света Np(VI) и Np(V) будут восстанавливаться. Оставалось неясным влияние концентрации CH_3COOH на процессы восстановления. Изучению этого влияния и механизма процесса посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали препарат нептуния-237. Очистку препарата, получение Np(VI) и Np(V) , стандартизацию запасных растворов выполняли по методикам, изложенным в сообщении [4]. Применяли ледяную уксусную и хлорную кислоты квалификации х.ч. и дважды дистиллированную воду.

Опыты проводили следующим образом. В кварцевую кювету ($l = 1$ см) с приклеенной крышечкой и фторопластовой пробкой помещали раствор Np(VI) или Np(V) в смеси CH_3COOH и H_2O (иногда с добавлением HClO_4) и регистрировали спектр поглощения по отношению к кювете сравнения с точно такой же концентрацией CH_3COOH , но без нептуния, в диапазоне длин волн 360–1300 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu PC 3100 (Япония) или в диапазоне 240–1050 нм на спектрофотометре СФ-46 ЛОМО (Россия). Затем кювету ставили в латунный кюветодержатель, охлаждаемый водой. На стенку кюветы направляли пучок света от источника УФ и видимого света ВИО-1 с двумя лампами сверхвысокого давления СВД-120а

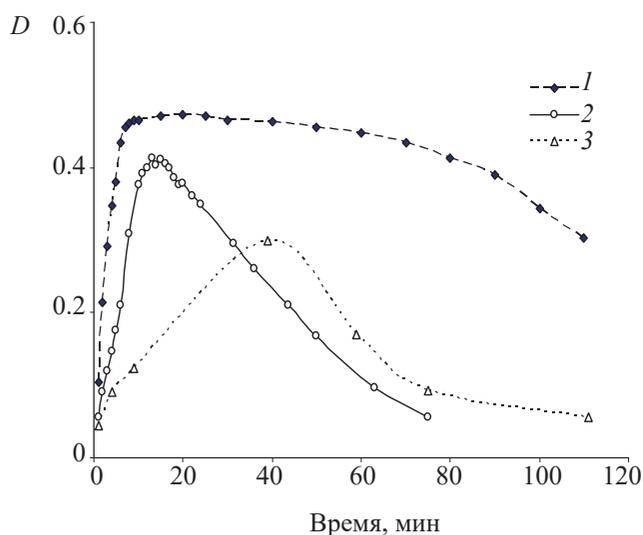


Рис. 1. Зависимость накопления и убыли Np(V) от времени в растворах CH₃COOH, содержащих 1.15 ммоль/л Np(VI). [CH₃COOH], моль/л: 1 – 0.5, 2 – 10, 3 – 17.3.

и полуцилиндрической фокусирующей линзой или от лампы ДРШ-250 3 М. Периодически излучение прерывали, измеряли оптическое поглощение при длине волны 981.4 нм, отвечающего максимуму полосы поглощения Np(V), а также при длинах волн 968–978 и 733 нм, при которых поглощает Np(IV). Иногда регистрировали весь спектр поглощения от 360 до 1300 нм, захватывая слабое поглощение Np(VI) при 1225 нм. Часть опытов выполняли, затрачивая на спектрофотометрические измерения 3–5 мин. В других опытах измерения продолжали 2–20 ч, т.е. следили за протеканием темновых реакций после облучения. Каждый опыт повторяли, часто 2–3 раза.

Таблица 1. Влияние концентрации HAc на $\epsilon_{981.4}$ и начальную скорость накопления Np(V)

[HAc], моль/л	$\epsilon_{981.4}$, л/(моль·см)	$V_1 \times 10^6$, моль/(л·с)
0	400	
0.5	398	4.0
1.0	392	4.0
2.0	388	3.28
5.0	370	2.27
10.0	347	1.31
15.5	305	0.92
17.3	301	0.85

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Np(VI) с концентрацией 1.15 ммоль/л в растворах 0.5–17.3 моль/л CH₃COOH под действием лампы ДРШ-250 3 М за 30 мин переходил в Np(IV). Облучение в течение 2 ч не меняет степень окисления нептуния. Для изучения механизма восстановления нептуния фотолиз проводили с помощью ламп СВД-120 а, менее интенсивно излучающих свет. В этом случае Np(VI) с концентрацией 1.15 ммоль/л в растворах 0.5–17 моль/л CH₃COOH восстанавливается до Np(V) за 8–20 мин. На рис. 1 показана зависимость накопления Np(V) от времени в растворах разного состава. Видно, что кинетическая зависимость после небольшого начального участка отклоняется от прямой. Связано это с тем, что образующийся Np(V) поглощает УФ свет в меньшей степени, чем Np(VI). Было обнаружено, что если облучение прекратить при неполном фотовосстановлении Np(VI), то продолжается медленное восстановление Np(VI) продуктами окисления CH₃COOH.

Скорость фотовосстановления Np(VI) или накопления Np(V) оценивали по наклону начального участка кинетической кривой. При этом использовали молярные коэффициенты погашения ϵ^V , найденные в отдельных опытах, в которых в раствор CH₃COOH вносили аликвоту запасного раствора Np(V). В случае раствора 17.3 моль/л CH₃COOH оценивали ϵ после полного перехода Np(VI) в Np(V) (сначала восстановление до Np(IV) и затем окисление до Np(V) кислородом). Зависимость величины ϵ от [CH₃COOH], а также начальные скорости накопления Np(V), V_1 , приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что во всем изученном диапазоне концентраций CH₃COOH максимум главной полосы поглощения Np(V) оставался на одной и той же длине волны: для прибора СФ-46 – при 981.4, для Shimadzu – при 980.8 нм.

Начальная скорость V_1 максимальна в растворах 0.5–1.0 моль/л CH₃COOH. Дальнейший рост концентрации CH₃COOH уменьшает V_1 . В растворе 0.5 моль/л CH₃COOH концентрации H⁺ и Ac⁻ составляют $(Kc)^{0.5}$, где K – константа диссоциации HAc, равная 1.8×10^{-5} [5], c – концентрация HAc. Отсюда [H⁺] = [Ac⁻] = 3×10^{-3} моль/л, т.е. pH 2.5. Нептуний(VI) в этих условиях существует частично в виде гидролизованного иона NpO₂OH⁺ и

комплексного ацетатного иона NpO_2Ac^+ . Константа гидролиза в растворе 1 моль/л NaClO_4 $K_{\text{гидр}} = 10^{-5.15}$ [6] или в растворе с низкой ионной силой $K_{\text{гидр}} = 10^{-5.45}$ [7]. Расчет показывает, что при pH 2.5 доля NpO_2OH^+ менее 0.5%. Для моноацетатного комплекса Np(VI) $\lg b_1 = 208$ [8] (b – константа устойчивости). Поэтому $[\text{Np(VI)}] = [\text{NpO}_2^{2+}] + [\text{NpO}_2\text{Ac}^+] = [\text{NpO}_2^{2+}](1 + b_1[\text{Ac}^-]) = 1.6[\text{NpO}_2^{2+}]$. Доля NpO_2^{2+} равна 62.5 %. В более концентрированных растворах CH_3COOH возможно существование комплексных ионов NpO_2Ac_2 и $\text{NpO}_2\text{Ac}_3^-$. Для ди- и триацетатных комплексов Np(VI) $\lg b_2 = 1.7 \times 10^4$ и $\lg b_3 = 6.00$ [8]. Уменьшение начальной скорости фотовосстановления вызвано тем, что образующиеся комплексы NpO_2Ac_2 и $\text{NpO}_2\text{Ac}_3^-$ более устойчивы к восстановлению. Подобное явление, а именно снижение скорости восстановления Ce(IV) с ростом концентрации восстановителя $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, наблюдали в растворах 0.1 моль/л HNO_3 . Связано это с последовательным образованием оксалатных комплексов $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{(2n-4)-}$ [9].

Сравним начальные скорости фотовосстановления в растворе 0.5 моль/л CH_3COOH и в растворе 0.01 моль/л HClO_4 , содержащем 0.05 ммоль/л Np(VI) ($l = 2$ см). В последнем случае $V = 6.3 \times 10^{-8}$ моль/(л·с). Если принять, что в разбавленном растворе скорость фотовосстановления Np(VI) пропорциональна его концентрации, то при концентрации Np(VI) 1.15 ммоль/л и $l = 1$ см скорость должна составлять 0.72×10^{-6} моль/(л·с), т.е. около 20% наблюдаемой скорости восстановления Np(VI) в уксуснокислом растворе.

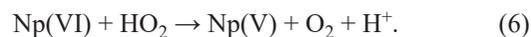
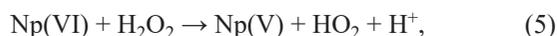
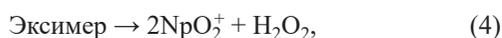
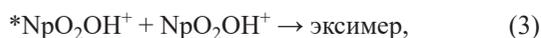
В результате поглощения света в уксуснокислом растворе протекают реакции



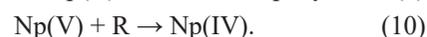
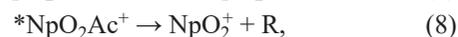
Согласно работе [4], возбужденный Np(VI) отщепляет протон



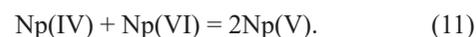
Далее возбужденный ион образует с невозбужденным ионом димер – так называемый эксимер



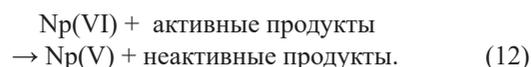
Некоторая часть Np(VI) восстанавливается через возбуждение ацетатного комплекса



Кроме того протекает реакция



Активные продукты медленно восстанавливают Np(VI)



Вероятно, радикал R реагирует с растворенным кислородом



Для изучения кинетики реакции (11) в уксуснокислый раствор Np(IV) , полученный фотолизом нептуния(VI), вносили аликвоту раствора Np(VI) и следили за накоплением Np(V) . Скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Np(IV)}]/dt = \frac{1}{2} d[\text{Np(V)}]/dt = k[\text{Np(IV)}][\text{Np(VI)}],$$

где k – бимолекулярная константа скорости. По соотношению

$$V = \Delta D / (\Delta t e),$$

где Δt – промежуток времени (с), e – молярный коэффициент погашения, находили V , оценивали $[\text{Np(IV)}]$ и $[\text{Np(VI)}]$ и затем k . В растворе 0.5 и 10 моль/л CH_3COOH k составляет 70 и 80 л·моль⁻¹·с⁻¹. В растворе 17 моль/л CH_3COOH реакция весьма медленна. В случае примерно равных концентраций Np(VI) и Np(IV) на уровне 0.5 ммоль/л время протекания реакции на 50% близко к 30 мин. Отсюда $k = 1$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Облучение растворов Np(VI) в 0.5–2 моль/л CH_3COOH приводит к его полному превращению в Np(V) , т.е. идут реакции (1)–(11). При длительном

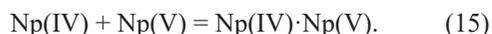
Таблица 2. Зависимость индукционного периода и скорости фотовосстановления Np(V) от [CH₃COOH]

[HAc], моль/л	Np(V) после восстановления Np(VI)		Np(V), внесенный в раствор	
	τ, мин	$V_2 \times 10^8$, моль/(л·с)	τ, мин	$V_2 \times 10^8$, моль/(л·с)
0.5	45	20	45	20.4
1.0	25	37	30	30.2
2.0	20	57.4	20	41.6
5.0	0	57.4	20	45
10.0	0	37	10	37
15.5	0	55.5	30	35.2
17.3	0	32.4	20	42.6

облучении растворов Np(V) появляется Np(IV). В растворах 5–10 моль/л CH₃COOH после исчезновения Np(VI) почти сразу происходит восстановление Np(V) до Np(IV)). В растворах 15.5–17.3 CH₃COOH образование Np(IV) начинается при неполном исчезновении Np(VI), так как реакция (11) медленная.

В результате облучения светом растворов, содержащих внесенный Np(V), образуется Np(IV). Во многих случаях наблюдается индукционный период τ, после которого скорость увеличивается, т.е. развивается автокаталитическая реакция. Влияние концентрации CH₃COOH на индукционный период и максимальную скорость восстановления Np(V), V_2 , можно проследить по данным, представленным в табл. 2.

Индукционный период, наиболее вероятно, связан с тем, что Np(V) слабо поглощает свет в УФ области в отличие от Np(VI) и Np(IV). Восстановление Np(V) вызвано возникновением в уксуснокислом растворе катион-катионного комплекса Np(IV)·Np(V). При облучении идут реакции (1)–(10) и



Известно образование комплексов Np(V) с UO₂²⁺, Fe³⁺, Th⁴⁺ в водно-органических растворах [10]. Выход комплекса Np(V)·Np(IV) в разбавленном уксуснокислом растворе невелик, и мы не смогли найти доказательств его появления. Однако это удалось сделать в 17 моль/л CH₃COOH.

На рис. 2 показан спектр раствора 17.3 моль/л CH₃COOH, содержащего Np(VI) и примесь Np(V) (раствор № 1, кривая 1), спектр Np(IV), полученного фотолизом такого же раствора при облучении лампой ДРШ-250 3 М (раствор № 2, кривая 2), и спектр смеси равных количеств раствора Np(VI) с примесью Np(V) и раствора Np(IV) (раствор № 3, кривая 3). Видно, что на кривой 1 имеются полосы Np(VI) при 1225 нм, Np(V) при 980 нм и небольшой пик на плече полосы поглощения Np(V) около 995 нм. Его можно отнести к поглощению катион-катионного комплекса Np(V)·Np(VI). На кривой 2 эти полосы исчезли, наблюдаются широкие полосы с максимумами около 733 и 978 нм. А на кривой 3 кроме полос, отвечающих поглощению Np(IV), Np(V), Np(VI), появилась полоса с максимумом 999 нм. Сдвиг вполне соответствует сдвигу поглощения катион-катионных комплексов Np(V),

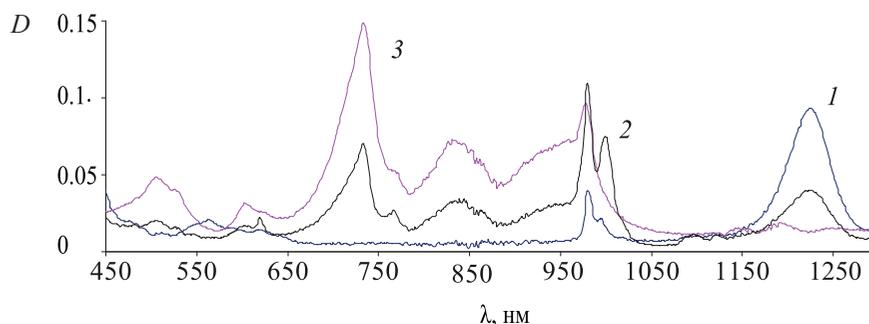


Рис. 2. Спектры поглощения ионов нептуния (1 ммоль/л) в растворе 17 моль/л CH₃COOH. 1 – исходный Np(VI), 2 – Np(IV), полученный облучением исходного раствора Np(VI), 3 – смесь равных объемов растворов 1 и 2.

обнаруженный в работе [10]. По мере уменьшения концентрации Np(IV) снижается интенсивность полосы при 999 нм и растет интенсивность полосы поглощения Np(V) с максимумом при 980 нм.

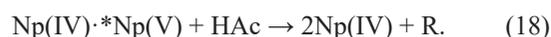
В катион-катионном комплексе $\text{Np(V)} \cdot \text{Np(IV)}$ нептуний(IV) поглощает квант света



и передает его нептунию(V)



Далее протекают реакции (18) и (10)



Np(IV) во всех уксуснокислых растворах медленно окисляется кислородом воздуха и, возможно, накопившимся H_2O_2 до Np(V) . Удаление растворенного кислорода продувкой аргона снижает скорость окисления.

В растворах CH_3COOH , содержащих до 1 моль/л HClO_4 , фотовосстановление Np(V) протекает также с индукционным периодом.

В заключение нужно отметить, что фотовосстановление Np(VI) протекает эффективно в растворах CH_3COOH , замедляясь с ростом концентрации CH_3COOH , что связано с образованием ди- и триацетатных комплексов Np(VI) . На фотовосстановление Np(V) каталитическое влияние оказывает Np(IV) , который образует катион-катионный ком-

плекс с Np(V) . Выход комплексов увеличивается с ростом концентрации CH_3COOH .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Konings R.J.M., Morss L.R., Fuger J.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds. *L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz.* Springer, 2006. Vol. 4. P. 2113–2224.
2. *Ананьев А.В., Шилов В.П.* // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 1. С. 125–131.
3. *Рабинович Е., Белфорд Р.* Спектроскопия и фотохимия соединений уранила / Пер. с англ. под ред. Л.В. Липиса. М.: Атомиздат, 1966. 343 с.
4. *Rabinowitch E., Belford R.L.* A Pergamon Press Book. The Macmillan Company. New York. 1964.
5. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 6. С. 513–516.
6. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3, С. 85.
7. *Cassol A., Magon L., Tomat G., Portanova R.* // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11. N 3. P. 515–519.
8. *Schmidt K.H., Gordon S., Thomson M.C. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 1983. Vol. 21. N 3. P. 321–328.
9. *Portanova R., Tomat G., Magon L., Cassol A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 22. N 7. P. 2343–2348.
10. *Перминов П.С., Фёдоров С.Г., Матюха В.А. и др.* // ЖНХ. 1968. Т. 13, № 2. С. 473–478.
11. *Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н.* // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 87–91.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ДИОКСИДА УРАНА ИЗ ЕГО ТРИОКСИДА

© 2021 г. К. С. Пилюшенко, С. Е. Винокуров, Ю. М. Куляко*, Т. И. Трофимов,
Д. А. Маликов, С. А. Первалов, Б. В. Савельев, Б. Ф. Мясоедов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119334,

Москва ул. Косыгина, д. 19

** e-mail: kulyako@geokhi.ru*

Получена 01.10.2019, после доработки 01.10.2019, принята к публикации 17.10.2019

Исследована возможность получения порошка UO_2 из UO_3 при использовании СВЧ излучения (мощность 300 Вт) в присутствии органических соединений с аминогруппами: карбогидразида (КГ), ацетогидроксамовой (АГК) и аминокусусной (глицин) кислот. Установлено, что в этих процессах в бескислородной атмосфере из UO_3 получают UO_2 , а в атмосфере воздуха – U_3O_8 . Показано, что при воздействии СВЧ излучения в присутствии КГ и АГК из UO_3 получают порошки UO_2 , физические свойства которых (насыпная плотность с утряской 2.6–2.7 г/см³, удельная поверхность до 3.2 м²/г, доля влаги менее 0.1 мас%) отвечают требованиям, предъявляемым к порошкам керамического качества для производства топливных таблеток.

Ключевые слова: СВЧ излучение, оксиды урана, оксидное ядерное топливо, органические соединения с аминогруппами.

DOI: 10.31857/S0033831121020040

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных соединений урана, получаемых при переработке его руд, является UO_3 , из которого методом высокотемпературной конверсии [1, 2] получают порошки UO_2 для последующего приготовления оксидного ядерного топлива. Высокотемпературные процессы превращения UO_3 в UO_2 многоэтапны и осуществляются при конвективном способе передачи тепла в электропечах с большими затратами электроэнергии. В то же время, поскольку UO_2 и U_3O_8 являются диэлектриками, способными интенсивно поглощать энергию СВЧ излучения [3] и нагреваться до высоких температур при значительно меньшем расходе электроэнергии, очевидна перспектива использования СВЧ излучения в термических радиохимических процессах, связанных с изготовлением оксидного ядерного топлива. Ранее нами были показаны возможности использования СВЧ излучения для получения оксидов U из его соединений и для переработки некондиционных керамических таблеток UO_2 [4–7].

Получение UO_2 из UO_3 происходит при восстановлении урана, и в качестве восстановителей могут быть использованы карбогидразид (КГ), ацетогидроксамовая кислота (АГК) и аминокусусная кислота (глицин), которые в настоящее время находят применение в технологиях как восстановители, например, для Pu(IV) и Np(VI) при их экстракционном отделении от U(VI) [8]. Настоящая работа посвящена изучению поведения UO_3 в присутствии данных органических восстановителей при воздействии СВЧ излучения с целью получения порошка UO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сведения об использованных реагентах приведены в табл. 1. В экспериментах использовали навески реагентов массой около 2 г. Опыты по воздействию СВЧ излучения на указанные в табл. 1 соединения проводили с использованием СВЧ установки «Discover» в охранном кварцевом реакторе,

Таблица 1. Используемые соединения и их физико-химические характеристики

Название и химическая формула	Молекулярная масса	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	$T_{разл}$, °C
Триоксид урана (ч.д.а.) UO_3 [9]	304.03	800	–	–
Карбогидразид (х.ч.) $OC(NHNH_2)_2$ [10]	90.08	154	–	154
Ацетогидроксамовая кислота (х.ч.) $CH_3CONHOH$ [10]	75.07	85–90	231	250
Аминоуксусная кислота (глицин) (х.ч.) NH_2CH_2COOH [11]	75.07	233	–	290

помещенном в резонатор установки и имеющем обратную связь с магнетроном. В горловину реактора вставляли тефлоновую пробку с патрубками для подвода и отвода газа, а также специальную кварцевую трубку (диаметр 0.5 см) с запаянным дном, которая служила чехлом для хромель-копелевой термопары. На дно реактора устанавливали кварцевую пробирку (высота 8 см, диаметр 2 см) с навесками реагентов, в которую погружался чехол термопары. При отключении магнетрона в чехол быстро вставляли термопару и фиксировали температуру в исследуемой массе веществ. Эксперименты выполняли в режиме постоянной мощности СВЧ излучения 300 Вт. Температуру нагревания реактора измеряли инфракрасным датчиком на нижней наружной поверхности дна охранного кварцевого реактора. При достижении заданной температуры магнетрон автоматически отключали и включали вновь при ее снижении. Полноту восстановления урана определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Unicam UV-300) по характерной для U(IV) полосе поглощения при 628 нм после растворения в смеси 4 моль/л HCl и 0.1 моль/л HF при нагревании в УЗМ (ультразвуковая мойка) (Elmasonic S 30 H, ~80°C), а также гравиметрически (весы HR-250AZG, A&D Co, Япония).

Гранулометрический состав полученных порошков определяли с помощью ситового анализатора Hsiangtai LS-300 (Тайвань) при частоте вращения двигателя 3000 об/мин и времени отсева 15 мин. Использовали набор сит диаметром 200 или 300 мкм с размерами ячеек 0.025, 0.05, 0.125 и 0.4 мм.

Удельную поверхность исследуемых порошков диоксида урана определяли на установке Quadrasorb SI/Kr. Адсорбцию криптона или азота высокой чистоты (99.999%) осуществляли при температуре жидкого азота (77.35 К). Для калибровки объема

измерительных ячеек использовали гелий марки 6,0 (99.9999%). Расчет поверхности проводили согласно теории полимолекулярной адсорбции БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0.05 до 0.30.

Насыпную плотность с утряской полученных порошков определяли в соответствии с ОИ 001.350-2004 [12] при использовании устройства для утряски порошков «Autotar» с частотой 4.4 ударов/с при общем времени анализа 30 мин.

Содержание влаги в полученных порошках определяли путем нагревания навески порошка в кварцевом герметичном реакторе в инертной атмосфере азота в электропечи в течение 2 ч при 450°C и последующего определения изменений массы порошка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение органических реагентов, содержащих аминогруппы, при воздействии СВЧ излучения. Зависимость температуры КГ от времени воздействия СВЧ излучения приведена на рис. 1, кривая 1. Из этих данных видно, что при воздействии СВЧ излучения начинается медленный разогрев КГ и через 90 мин порошок разогревается до температуры около 140°C. После этого происходит резкий рост температуры до ~300°C, сопровождающийся интенсивным, но кратковременным выделением газа, после чего температура постепенно снижается. Очевидно, что выделение газа указывает на разложение КГ, происходящее при превышении 154°C (табл. 1), а резкий подъем температуры свидетельствует об экзотермическом характере этого процесса. В соответствии с работой [13] механизм разложения КГ может быть представлен в виде реакций (1)–(3). Так, при нагревании КГ взаимодей-

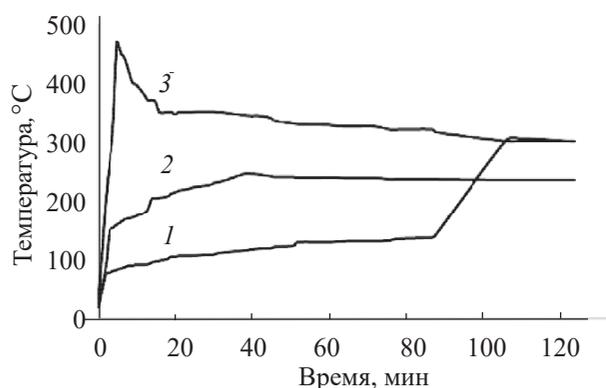
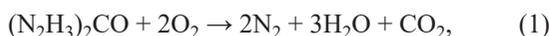


Рис. 1. Зависимость температуры КГ (1), АГК (2) и глицина (3) от времени воздействия СВЧ излучения. Навески реагентов ~2 г, мощность СВЧ излучения 300 Вт.

ствуется с кислородом воздуха по реакции (1) и затем с образовавшейся в результате этой реакции водой с образованием гидразина и CO_2 по реакции (2). Полученный в результате реакции (2) гидразин (жидкость с температурой кипения 114°C) способствует удалению кислорода воздуха в соответствии с реакцией (3), что обеспечивает восстановительную атмосферу в реакторе СВЧ установки.



В то же время порошок АГК поглощает СВЧ излучение более интенсивно, чем КГ (рис. 1, кривая 2). При этом уже через 1 мин масса АГК разогревается до температуры его плавления (90°C) и затем через 40 мин – до температуры разложения (250°C). Разложение АГК, как и КГ, сопровождается кратковременным газовыделением и, очевидно, происходит в соответствии с реакцией (4). Образующиеся СО и метилгидроксиламин CH_3NHOH (температуры плавления и кипения 42 и 115°C соответственно), переходящие в газовую фазу, вытесняют воздух и соответственно кислород из объема реактора, обеспечивая тем самым восстановительную атмосферу.



На рис. 1 (кривая 3) показано, как изменяется температура порошка глицина в реакционном сосуде при воздействии СВЧ излучения. Видно, что

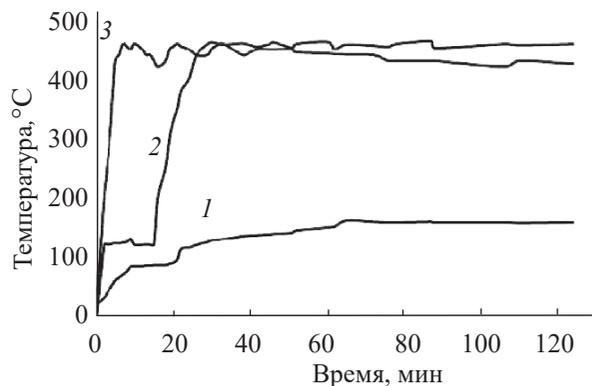
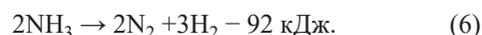


Рис. 2. Зависимость температуры UO_3 (1), а также смесей UO_3 с КГ (2) и UO_3 с АГК (3) от времени воздействия СВЧ излучения. Масса UO_3 и смесей с реагентами ~2 г, мольное соотношение UO_3 : реагент = 1 : 1,5, мощность СВЧ излучения 300 Вт.

глицин наиболее интенсивно поглощает СВЧ излучение в сравнении с КГ и АГК и в течение 3 мин разогревается до 262°C , что выше температуры его плавления. Затем глицин разлагается, очевидно, в соответствии с реакцией (5) с выделением тепла, так что уже через 5 мин достигается температура 466°C . При этом образуются изоциановая кислота (HNCO , температура кипения 23°C), аммиак, технический углерод (сажа) и вода. Возможно, что под действием СВЧ излучения NH_3 также разлагается по эндотермической реакции (6), в результате которой за счет H_2 создается восстановительная атмосфера, что будет обеспечивать восстановление UO_3 до UO_2 . При этом следует отметить, что негативным моментом при использовании глицина является образование сажи [реакция (5)], что приведет к загрязнению порошка UO_2 углеродом, поэтому использование глицина в технологических схемах не целесообразно.



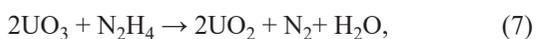
Поведение UO_3 и его смесей с КГ и АГК при воздействии СВЧ излучения. Установлено, что порошок UO_3 слабо поглощает СВЧ излучение (рис. 2, кривая 1). Так, при подаче СВЧ излучения UO_3 начинает медленно разогреваться, достигая за 65 мин максимальной температуры 162°C . Затем температура порошка сохраняется практически постоянной. При этом отмечено, что масса получен-

Таблица 2. Влияние экспериментальных условий на полноту восстановления урана при воздействии СВЧ излучения на UO_3 в присутствии органических реагентов

Реагент	Мольное отношение уран : реагент	Исходная атмосфера в реакторе	Дополнительная продувка реактора воздухом	Содержание U(IV) в полученном оксиде, %	Полученный оксид урана
КГ	1 : 1	Воздух	–	34 ± 2	U_3O_8
	1 : 1.5		–	98 ± 1	UO_2
	1 : 1.5		Да	35 ± 2	U_3O_8
	10 : 1		–	33 ± 2	
АГК	1 : 1	Воздух	–	33 ± 2	U_3O_8
	1 : 1.5		–	98 ± 1	UO_2
	1 : 1.5		Да	33 ± 2	U_3O_8
	10 : 1		–	30 ± 2	

ного оксида также не изменяется, что указывает на отсутствие восстановления урана.

Данные о влиянии экспериментальных условий на полноту восстановления урана при воздействии СВЧ излучения на UO_3 в присутствии КГ и АГК приведены в табл. 2. В целом при равных мольных отношениях UO_3 к реагенту влияние КГ и АГК на восстановление урана в полученном при воздействии СВЧ излучения продукте аналогично. Показано, что в случае воздействия СВЧ излучения на смеси UO_3 и КГ или АГК при их мольном отношении 1 : 1 содержание U(IV) составляет около 33–34%, что соответствует его содержанию в U_3O_8 (табл. 2). Таким образом, при мольном отношении 1 : 1 не происходит количественного восстановления урана. Очевидно, что гидразин и СО, полученные из КГ и АГК по реакциям (2) и (4) соответственно, частично восстанавливают UO_3 до UO_2 по реакциям (7) и (8) соответственно. При этом полученный UO_2 поглощает энергию СВЧ излучения и быстро разогревает реакционную массу до температуры, при которой начинается отщепление кислорода от UO_3 с образованием U_3O_8 , который также поглощает энергию СВЧ излучения, вызывая дополнительный разогрев в реакционной массе.



В то же время UO_3 в смеси с КГ или АГК, взятых в 1.5-кратном мольном избытке относительно UO_3 , практически количественно (на 98 ± 1%) переходит в UO_2 (табл. 2). Это обусловлено тем, что образующиеся при разложении КГ и АГК газы [N_2 и CO_2 , реакции (2) и (3) или $CH_3NHON + CO$, реакция (4)], объем которых значительно больше внутреннего объема реактора, вытесняют находящийся в реакторе воздух. Таким образом, как было отмечено в предыдущем разделе, в реакторе создается восстановительная атмосфера, что приводит к получению UO_2 .

Отмечено, что температурно-временные зависимости при воздействии на смеси UO_3 в смеси с КГ или АГК отличаются (рис. 2, кривые 2 и 3 соответственно). Так, под действием СВЧ излучения смесь UO_3 с КГ через 1 мин после включения магнетрона нагревается до 120°C, однако в течение следующих 15 мин температура не растет (рис. 2, кривая 2). Затем, видимо, вследствие частичного восстановления урана полученный UO_2 начинает поглощать энергию излучения, что приводит к подъему температуры смеси до ~460°C через 15 мин, которая поддерживается в интервале 460 ± 8°C в течение следующих 100 мин.

В случае смеси UO_3 с АГК подъем температуры происходит значительно быстрее (рис. 2, кривая 3). Так, через 3 мин температура в смеси достигает 260°C, что приводит к разложению АГК с кратковременным выделением газа, не более 2 мин.

Таблица 3. Гранулометрический состав порошков UO_2 , полученных из UO_3 в присутствии КГ и АГК при воздействии СВЧ излучения

Размеры фракций, мм	Доля фракции в порошках UO_2 , полученных в присутствии органических реагентов, мас%	
	КГ	АГК
>0.4	1.4	2.1
0.125–0.400	65.8	60.3
0.05–0.125	17.8	19.4
0.026–0.05	12.0	15.9
<0.026	3.1	2.3

Температура смеси около 460°C достигается за 7 мин, а далее в течение 2 ч она постепенно снижается до $\sim 420^\circ\text{C}$. Очевидно, что в случае увеличения мощности СВЧ излучения температура полученного порошка UO_2 будет повышаться, что приведет к его спеканию.

В то же время отмечено, что, несмотря на аналогичный характер температурно-временных зависимостей (рис. 2, кривые 2 и 3), из UO_3 образуется U_3O_8 как при том же мольном отношении 1 : 1.5 с КГ и АГК, но с дополнительной продувкой реактора воздухом и, соответственно, в полученной окислительной атмосфере, так и при избыточном мольном отношении UO_3 к реагентам 10 : 1 (табл. 2). В последнем случае количества образующихся гидразина и СО недостаточно для полного восстановления $U(VI)$ до $U(IV)$, однако состав смеси позволяет разогревать ее до температуры не менее 400°C , при которой получается U_3O_8 за счет отщепления кислорода от исходного UO_3 . В этом случае при по-

следующей подаче водорода (или восстановительной смеси аргона с водородом) под действием СВЧ излучения из U_3O_8 будет получен целевой порошок UO_2 .

Физико-химические свойства порошков UO_2 , полученных из UO_3 в присутствии КГ и АГК под воздействием СВЧ излучения. Данные о гранулометрическом составе и физических характеристиках порошков UO_2 , полученных из UO_3 в присутствии КГ и АГК под воздействием СВЧ излучения, приведены в табл. 3 и 4 соответственно. Из табл. 3 видно, что распределение частиц порошков по размерам фракций практически идентично. Около двух третей по массе частиц имеет размеры в диапазоне 0.125–0.4 мм. При этом доля фракции с размером более 0.4 мм, как и фракции менее 0.026 мм, обращение с которой может привести к пылению, незначительна и составляет около 1–3%. В целом гранулометрический состав полученных порошков соответствует распределению частиц порошка для фабрикации топливных таблеток [14].

Из данных табл. 4 видно, что насыпная плотность с утряской и полная удельная поверхность полученных порошков UO_2 составляют 2.6–2.7 г/см³ и 2.1–3.2 м²/г соответственно, а содержание влаги в них – не более 0.1 мас%. Это указывает на соответствие данных физических характеристик исследованных порошков нормативным требованиям, предъявляемым к порошкам керамического сорта для изготовления ядерного топлива [15].

Таким образом, в результате выполненных исследований показана возможность получения порошка UO_2 из UO_3 в присутствии КГ и АГК при использовании СВЧ излучения. Особенность применения СВЧ излучения заключается в возможности быстрого разогрева смесей порошка UO_3 с указанными органическими реагентами до температуры их разложения с образованием в объеме реактора инертной или восстановительной газовой атмос-

Таблица 4. Физические характеристики порошков UO_2 , полученных из UO_3 в присутствии КГ и АГК при воздействии СВЧ излучения

Параметры порошка UO_2	UO_3 + КГ	UO_3 + АГК	Нормативные требования [15]
Насыпная плотность с утряской, г/см ³	2.6	2.7	1.8–2.5
Полная удельная поверхность, м ² /г	3.2	2.1	2.0–3.5
Массовая доля влаги, мас%	<0.1	<0.1	Не более 0.4

феры. Это позволяет осуществить восстановление UO_3 до UO_2 даже без подвода специальной восстановительной атмосферы в одном реакционном сосуде и при температурах, не превышающих $500^\circ C$. При этом физические свойства порошка UO_2 соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к порошкам для последующего изготовления топливных таблеток.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00326 а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haas P.P., Arthur R.D.* Development of Thermal Denitration to Prepare Uranium Oxide and Mixed Oxide for Nuclear Fuel Fabrication: ORNL-5735. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1981. P. 64.
2. *Kitts F.G.* Pilot-Scale Demonstration of Modified Direct Denitration Process to Prepare Uranium Oxide for Fuel Fabrication Evaluation: ORNL/TM-12726. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1994. P. 107.
3. *Диденко А.Н., Дмитриев М.С., Коляскин А.Д., Пименов Ю. В.* // Изв. АН. Энергетика. 2008. № 2. С. 55–63.
4. *Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д. и др.* // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 6. С. 509–512.
5. *Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Перевалов С.А. и др.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 215–217.
6. *Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д. и др.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 2. С. 112–114.
7. *Myasoeodov V.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E.* // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, N 13.
8. *Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С. и др.* // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 1. С. 3–6.
9. *Громов Б.В.* Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат, 1978.
10. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977.
11. Свойства органических соединений: Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. С. 356–357.
12. ОИ 001.350-2004. Порошки оксидов урана. Методика испытаний для определения насыпной плотности с использованием утряски.
13. *Kurzer F., Wilkinson M.* // *Chem. Rev.* 1970. Vol. 70. P. 111–149.
14. *Бочаров А.С.* Оптимизация технологии топливных таблеток из диоксида урана для обеспечения стабильности их качества в условиях массового производства: Дис. к.т.н. М., 2005. 153с.
15. ТУ 95414-2005: Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%.

ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III), U(VI) И Th(IV) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ N-АЛКИЛ(АРИЛ)- КАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2021 г. А. Н. Туранов^{а,*}, В. К. Карандашев^б, О. И. Артюшин^б,
Е. В. Шарова^б, В. А. Хвостиков^б

^а Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 2;
*e-mail: turanov@issp.ac.ru

^б Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 6

^б Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119334,
Москва, ул. Вавилова, д. 28

Получена 01.09.2019, после доработки 31.10.2019, принята к публикации 05.11.2019

Установлено, что экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов *N*-алкил(арил)карбамоилметилфосфиноксидами $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHR}$ ($\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$, Ph, CH_2Ph) значительно возрастает в присутствии ионной жидкости – бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия. Эффективность экстракции изменяется в широких пределах в зависимости от природы заместителей при атоме азота. Показано, что в системе с ионной жидкостью $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHC}_9\text{H}_{19}$ значительно превосходит свой *N,N*-диалкилзамещенный аналог по эффективности экстракции РЗЭ(III) из растворов HNO_3 умеренной концентрации.

Ключевые слова: экстракция, РЗЭ(III), уран(VI), торий(IV), карбамоилметилфосфиноксиды, ионные жидкости.

DOI: 10.31857/S0033831121020052

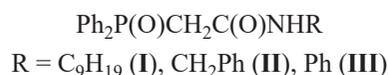
Известно, что бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения, в частности диарил(*N,N*-диалкилкарбамоилметил)фосфиноксиды (КМФО), обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к актинидам и редкоземельным элементам (РЗЭ) в азотнокислых средах и используются для извлечения и концентрирования этих элементов в экстракционных [1] и сорбционных [2] системах. В последнее время все больший интерес привлекают КМФО, содержащие вторичный амидный фрагмент $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}$ [3]. Разработан одностадийный и дешевый способ получения вторичных *NH*-алкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHAlk}$ ($\text{Alk} = \text{алкил } \text{C}_2-\text{C}_{12}$)

прямым аминированием коммерчески доступного этилового эфира дифенилфосфорилуксусной кислоты соответствующими аминами [4]. Установлено, что по эффективности извлечения Am(III) из азотнокислых растворов эти соединения не уступают своим *N,N*-диалкилзамещенным аналогам, существенно выигрывая у них в синтетической доступности [4]. Методами ЯМР ^{31}P , ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что в нейтральных условиях *N*-алкил(арил)карбамоилметилфосфиноксиды образуют с нитратами РЗЭ(III) комплексы с соотношением металл : лиганд как 1 : 2, так и 1 : 3 с бидентатной координацией фосфорильной и карбонильной групп, в то время как

N,N-диалкилкарбамоилметилфосфорильные соединения в аналогичных условиях образуют только комплексы состава 1 : 2 [5]. Такое различие в координационных свойствах лигандов может быть связано с уменьшением стерических препятствий в молекуле NH-алкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты по сравнению с их *N,N*-диалкилзамещенными аналогами [5].

В последнее время значительно возрос интерес к использованию ионных жидкостей (ИЖ) в экстракционной практике концентрирования и разделения органических и неорганических соединений в качестве не смешивающейся с водой фазы [6–11]. Было показано, что экстракция актинидов и РЗЭ(III) растворами КМФО в ИЖ – гексафторфосфатах и бис[(трифторметил)сульфонил]имидах метилалкилимидазолия – значительно возрастает по сравнению с экстракцией растворами КМФО в традиционных растворителях [12, 13]. Растворы КМФО в ИЖ эффективно извлекают РЗЭ(III) также и из хлоридных растворов, в то время как в отсутствие ИЖ растворы этих соединений практически не экстрагируют РЗЭ(III) [14]. Для эффективного извлечения РЗЭ(III) [15], а также Am(III) [16–18] из растворов HNO₃ достаточно небольшой концентрации ИЖ в органическом растворителе, содержащем КМФО. Это позволяет рассматривать ИЖ как компонент синергетической смеси. Ранее нами исследовано влияние строения КМФО на экстракцию ионов металлов в присутствии ИЖ [19].

Цель данной работы – исследование влияния строения NH-алкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты на их экстракционную способность по отношению к РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в азотнокислых средах в присутствии ИЖ в органической фазе. Для этого рассмотрено межфазное распределение РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) между растворами HNO₃ и органической фазой, содержащей бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия и соединения I–III, отличающиеся природой заместителей при атомах азота



Проведено сопоставление эффективности экстракции ионов металлов этими соединениями и КМФО Ph₂P(O)CH₂C(O)NBu₂ (IV) [19] в системах с ИЖ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–III получены известным методом [4, 20]. Ионную жидкость бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия (bmimTf₂N) (Merck), литиевую соль бис[(трифторметил)сульфонил]имида (LiTf₂N) (Sigma–Aldrich) и 1,2-дихлорэтан марки х.ч. использовали без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов и bmimTf₂N в дихлорэтаноле готовили по точным навескам.

Распределение ионов РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 0.1–7.0 моль/л HNO₃. Исходная концентрация каждого из элементов составляла 2×10⁻⁶ моль/л. Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре 22 ± 1°С и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (*D*).

Содержание РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Electron, США) по ранее описанной методике [21]. Содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты, коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию HNO₃ в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH. Концентрацию ионов Tf₂N⁻ в водных растворах определяли атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием спектрометра ICAP-61 (Thermo Jarrel Ash, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно установлено, что растворы bmimTf₂N в дихлорэтаноле не экстрагируют РЗЭ(III),

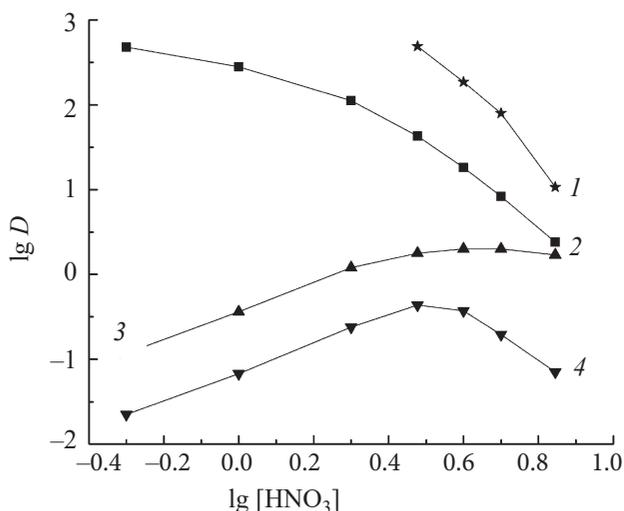


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U (1, 3) и Eu (2, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами соединения I в дихлорэтано (3, 4) и дихлорэтано, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N (1, 2). Концентрация КМФО I, моль/л: 1–3 – 0.01, 4 – 0.05.

U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов (величины D не превышают 10^{-2}). Однако при экстракции этих ионов растворами соединения I в дихлорэтано, содержащем bmimTf_2N , происходит значительное увеличение извлечения этих элементов в органическую фазу (рис. 1). Наблюдаемый синергетический эффект, по-видимому, связан с вхождением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов, приводящим к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV).

Присутствие bmimTf_2N в органической фазе существенно изменяет характер зависимости эффективности экстракции Eu(III) и U(VI) растворами соединения I от концентрации HNO_3 в водной фазе (рис. 1). В присутствии ИЖ наблюдается снижение D_{Eu} и D_{U} с ростом $[\text{HNO}_3]$, которое отмечалось ранее и при экстракции растворами КМФО [18, 19] и других нейтральных экстрагентов [22, 23] в ИЖ. Такой характер зависимости D – $[\text{HNO}_3]$ может быть связан со снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе вследствие взаимодействия КМФО как с HNO_3 , так и с HTf_2N , присутствующей в равновесной водной фазе вследствие заметного перехода ионов ИЖ в водную фазу [24]. Другой причиной снижения D_{Eu} и D_{U} в системе с

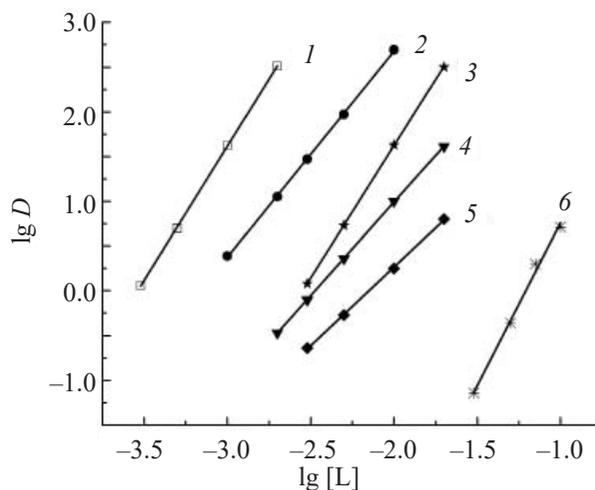


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Th (1, 4), U (2, 5) и Eu (3, 6) от концентрации соединения I в дихлорэтано (4–6) и дихлорэтано, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N (1–3), при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 .

ИЖ при увеличении $[\text{HNO}_3]$ может быть снижение концентрации аниона Tf_2N^- в водной фазе вследствие подавления диссоциации HTf_2N ($K_a = 0.7$ [25]) по мере увеличения кислотности водной фазы, а также увеличение концентрации нитратных комплексов извлекаемых элементов в водной фазе с ростом концентрации HNO_3 . Величина синергетического эффекта $S = D/D_0$ (где D и D_0 – коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие ИЖ в органической фазе) уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$, однако синергизм наблюдается даже в сильноокислых средах (рис. 1).

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 2) показали, что РЗЭ(III) и Th(IV) экстрагируются соединением I в присутствии ИЖ в виде трисольватов, а U(VI) извлекается в этих условиях в виде смеси ди- и трисольватов. В отсутствие ИЖ КМФО I извлекает U(VI) из азотнокислых растворов в виде комплексов с соотношением U(VI) : I = 1 : 1 и 1 : 2, а Th(IV) – в виде дисольватов (рис. 2). РЗЭ(III) экстрагируются растворами соединения I в дихлорэтано из азотнокислых растворов в виде комплексов 1 : 3 и 1 : 4 [26].

Таблица 1. Концентрационные константы экстракции РЗЭ(III), $\lg K_{Ln}$, растворами КМФО I–IV в дихлорэтано из растворов LiTf_2N

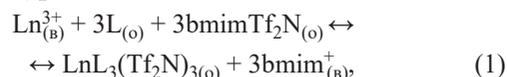
РЗЭ	$\lg K_{Ln}(\text{IV})$ [31]	$\lg K_{Ln}(\text{I})$	$\lg K_{Ln}(\text{II})$	$\lg K_{Ln}(\text{III})$
La	16.70 ± 0.03	15.87 ± 0.03	14.01 ± 0.03	12.43 ± 0.03
Ce	17.05 ± 0.03	16.17 ± 0.03	14.34 ± 0.03	12.82 ± 0.03
Pr	17.19 ± 0.03	16.23 ± 0.04	14.43 ± 0.04	12.95 ± 0.04
Nd	17.16 ± 0.03	16.22 ± 0.04	14.43 ± 0.04	12.96 ± 0.04
Sm	17.24 ± 0.03	16.32 ± 0.04	14.55 ± 0.04	13.11 ± 0.04
Eu	17.14 ± 0.03	16.21 ± 0.03	14.45 ± 0.03	13.03 ± 0.03
Gd	16.83 ± 0.03	15.91 ± 0.05	14.23 ± 0.05	12.79 ± 0.05
Tb	16.61 ± 0.03	15.72 ± 0.03	14.05 ± 0.03	12.63 ± 0.03
Dy	16.32 ± 0.03	15.39 ± 0.04	13.82 ± 0.04	12.40 ± 0.04
Ho	15.96 ± 0.03	15.12 ± 0.03	13.49 ± 0.03	12.10 ± 0.03
Er	15.61 ± 0.03	14.87 ± 0.04	13.31 ± 0.04	11.87 ± 0.04
Tm	15.30 ± 0.03	14.70 ± 0.03	13.03 ± 0.03	11.58 ± 0.03
Yb	15.04 ± 0.03	14.53 ± 0.04	12.86 ± 0.04	11.44 ± 0.04
Lu	14.84 ± 0.03	14.26 ± 0.03	12.69 ± 0.03	11.17 ± 0.03

Для сравнения эффективности экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО I–IV в системе с ИЖ определены величины D_{Ln} при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами этих реагентов в дихлорэтано в присутствии bmimTf_2N (рис. 3). Природа заместителей при атоме азота в молекулах КМФО I–III оказывает значительное влияние на экстракцию РЗЭ(III) этими реагентами в присутствии ИЖ. Увеличение D_{Ln} в ряду соединений III < II < I связано с возрастанием в этом ряду донорной способности группы C=O молекулы экстрагента по мере снижения электроотрицательности заместителя при атоме азота. Такая же зависимость отмечалась при экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами соединений I–III в дихлорэтано [26], а также при экстракции Am(III) растворами КМФО $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ из азотнокислых растворов [27].

Интересно отметить, что в системе без ИЖ соединение I несколько уступает по эффективности экстракции РЗЭ(III) своему *N,N*-диалкилзамещенному аналогу IV, однако существенно превосходит его в присутствии ИЖ в органической фазе (рис. 3). Соединение II с бензильным заместителем при атоме азота не уступает соединению IV в присутствии ИЖ в органической фазе, хотя раствор КМФО II в дихлорэтано экстрагирует РЗЭ(III) из раствора 3 моль/л HNO_3 значительно менее эффективно, чем КМФО IV (рис. 3). Рассмотрим возможные при-

чины таких изменений эффективности экстракции растворами КМФО в присутствии ИЖ.

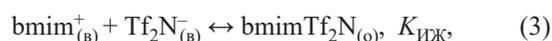
Процесс экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО (L) в присутствии ИЖ в органической фазе может быть описан уравнением



где символы (o) и (в) относятся к компонентам системы в органической и водной фазах соответственно, а константа экстракции выражена как

$$K_{ex} = [\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_{3(O)}][\text{Ln}^{3+}]_{(B)}^{-1}[\text{L}]_{(O)}^{-3}[\text{bmimTf}_2\text{N}]_{(O)}^{-3}[\text{bmim}^+]_{(B)}^3 \quad (2)$$

С учетом распределения ИЖ между фазами



$$K_{ex} = [\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_{3(O)}][\text{Ln}^{3+}]_{(B)}^{-1}[\text{L}]_{(O)}^{-3}K_{ИЖ}^{-3}[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(B)}^{-3} = K_{Ln}K_{ИЖ}^{-3} \quad (4)$$

где $K_{Ln} = [\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_{3(O)}][\text{Ln}^{3+}]_{(B)}^{-1}[\text{L}]_{(O)}^{-3}[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(B)}^{-3}$ – константа экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО в дихлорэтано из растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , которая характеризует устойчивость комплексов $\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3$. Из этого выражения следует, что увеличению K_{ex} , т.е. увеличению эффективности экстракции ионов металлов растворами нейтральных экстрагентов в присутствии ИЖ, способствует увеличение координационной способности экстрагента (рост K_{Ln}) и снижение константы распределения

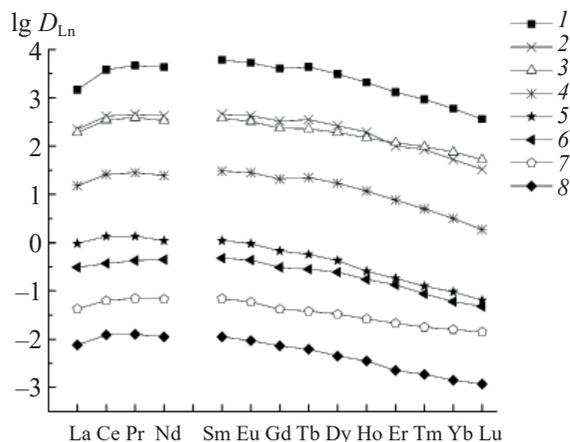


Рис. 3. Экстракция РЗЭ(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 растворами 0.05 моль/л соединения I (1, 6), II (2, 7), III (4, 8) и IV (3, 5) [17] в дихлорэтаноле (5–8) и дихлорэтаноле, содержащем 0.1 моль/л bmimTf_2N (1–4).

ИЖ, например, при увеличении гидрофобности катионной части ИЖ, что неоднократно подтверждалось экспериментально [28–30].

Для определения констант экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО I–III в дихлорэтаноле из растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , рассмотрена зависимость D_{Ln} от концентрации ионов Tf_2N^- в водной фазе при постоянной концентрации КМФО I–III в органической фазе. Угловым наклоном зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - \lg [\text{Tf}_2\text{N}^-]$ близок к 3 для всех РЗЭ(III), что соответствует экстракции РЗЭ(III) в виде комплексов с стехиометрическим соотношением



При этом не наблюдался переход ионов лития в органическую фазу. Стехиометрическое соотношение $\text{Eu} : \text{L}$ в экстрагируемых комплексах, определенное методом разбавления, для соединений I–III составляет 1 : 3 (рис. 4). Такие же стехиометрические соотношения получены для всех других РЗЭ(III), что соответствует экстракции РЗЭ(III) из водных растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , растворами КМФО в виде комплексов $\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3$. Константы экстракции РЗЭ(III), рассчитанные по уравнению

$$K_{\text{Ln}} = D_{\text{Ln}} [\text{L}]_{(\text{o})}^3 [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(\text{в})}^3 \quad (5)$$

(где $[\text{L}]_{(\text{o})}$ – равновесная концентрация экстрагента в органической фазе), приведены в табл. 1. Из

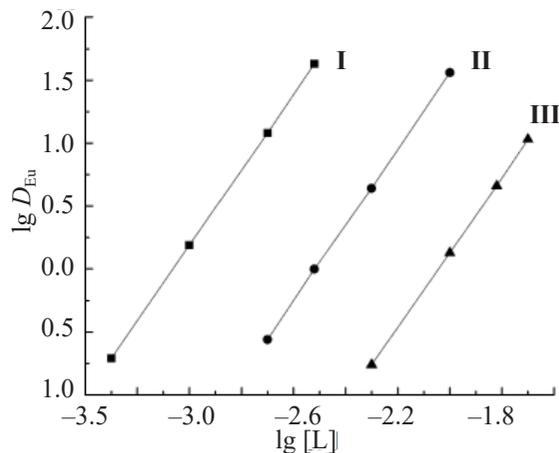


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Eu от концентрации соединений I–III в дихлорэтаноле при экстракции из раствора 0.005 моль/л LiTf_2N .

полученных данных видно, что устойчивость комплексов $\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3$ возрастает в ряду соединений III < II < I < IV по мере возрастания в этом ряду донорной способности группы $\text{C}=\text{O}$ молекулы экстрагента. В такой же последовательности изменяются эффективность экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО в присутствии ИЖ из нейтральных и слабокислых растворов. Например, при экстракции РЗЭ(III) из растворов 0.01 моль/л HNO_3 растворами 0.005 моль/л КМФО I–IV в дихлорэтаноле, содержащем 0.01 моль/л ИЖ, величины D_{Eu} составляют 9.5, 1.2, 0.016 и $< 2 \times 10^{-3}$ для КМФО IV, I, II и III соответственно.

Процесс экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО в присутствии ИЖ из кислых растворов сопровождается взаимодействием КМФО с HNO_3 и HTf_2N , что приводит к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе. Экстракция HTf_2N растворами КМФО может быть описана уравнением



а константа экстракции выражена как

$$K_{\text{HTf}_2\text{N}} = [\text{HTf}_2\text{NL}] / ([\text{L}][\text{H}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]). \quad (7)$$

Концентрационные константы экстракции HTf_2N растворами КМФО в дихлорэтаноле рассчитаны исходя из данных по зависимости коэффициента распределения иона Tf_2N^- от концентрации экстра-

гента в органической фазе (рис. 5). Предварительно установлено, что в условиях эксперимента ионы Li^+ и Cl^- не переходят в органическую фазу. Значения $K_{\text{HTf}_2\text{N}}$ для соединений **I–IV** приведены в табл. 2. Из полученных данных видно, что экстракционная способность КМФО по отношению к HTf_2N возрастает в ряду соединений **III < II < I < IV** по мере увеличения в этом ряду основности экстрагента. В такой же последовательности изменяются константы экстракции азотной кислоты ($K_{\text{HNO}_3(1)}$ и $K_{\text{HNO}_3(2)}$) этими соединениями [26, 27].

Зависимость D_{Ln} от концентрации компонентов органической и водной фаз при экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО в присутствии ИЖ из азотнокислых растворов может быть выражена как

$$D_{\text{Ln}} = K_{\text{Ln}}[\text{L}]^3_{(\text{о})} \text{исх.} f^{-3} [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{(\text{в})}^3, \quad (8)$$

где $f = 1 + K_{\text{HNO}_3(1)}[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]\gamma_{\pm}^2 + K_{\text{HNO}_3(2)}[\text{H}^+]^2 \times [\text{NO}_3^-]^2\gamma_{\pm}^4 + K_{\text{HTf}_2\text{N}}[\text{H}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ – поправка на связывание экстрагента HNO_3 и HTf_2N . Различие в эффективности экстракции РЗЭ(III) двумя экстрагентами, например, **IV** и **I** в сопоставимых условиях, выраженное как отношение коэффициентов распределения $D_{\text{Ln}}(\text{IV})/D_{\text{Ln}}(\text{I})$, зависит от устойчивости комплексов $\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3$, экстракционной способности КМФО по отношению к HNO_3 и HTf_2N , а также концентрации HNO_3 и ионов Tf_2N^- в водной фазе:

$$D_{\text{Ln}}(\text{IV})/D_{\text{Ln}}(\text{I}) = K_{\text{Ln}}(\text{IV})K_{\text{Ln}}(\text{I})^{-1} f^{-3}(\text{IV})f^3(\text{I}). \quad (9)$$

Из этого соотношения следует, что при экстракции РЗЭ(III) из нейтральных и слабокислых растворов $D_{\text{Ln}}(\text{IV})/D_{\text{Ln}}(\text{I}) \approx K_{\text{Ln}}(\text{IV})K_{\text{Ln}}(\text{I})^{-1}$, т.е. КМФО **IV** в присутствии ИЖ экстрагирует РЗЭ(III) более эффективно, чем КМФО **I**. Поскольку КМФО **IV** экстрагирует HNO_3 и HTf_2N в большей степени, чем КМФО **I**, с ростом концентрации HNO_3 величина отношения $f^3(\text{I})/f^3(\text{IV})$ сильно уменьшается. Это ведет к тому, что КМФО **IV** в присутствии bmimTf_2N экстрагирует РЗЭ(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 менее эффективно, чем КМФО **I** (рис. 3).

Представленные данные показали, что эффективность экстракции РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов растворами *N*-алкил(арил)карбамоилметилфосфиноксидов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHR}$ (где $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$, Ph , CH_2Ph) значи-

Таблица 2. Константы экстракции HTf_2N ($K_{\text{HTf}_2\text{N}}$) и HNO_3 ($K_{\text{HNO}_3(1)}$, $K_{\text{HNO}_3(2)}$) растворами КМФО **I–IV** в дихлорэтане

КМФО	$K_{\text{HTf}_2\text{N}}$	$K_{\text{HNO}_3(1)}$	$K_{\text{HNO}_3(2)}$
IV	$(3.02 \pm 0.18) \times 10^3$	1.01 [27]	0.0339 [27]
I	$(1.40 \pm 0.07) \times 10^3$	0.52 [26]	0.009 [26]
II	380 ± 21	0.29 [26]	0.003 [26]
III	126 ± 6		

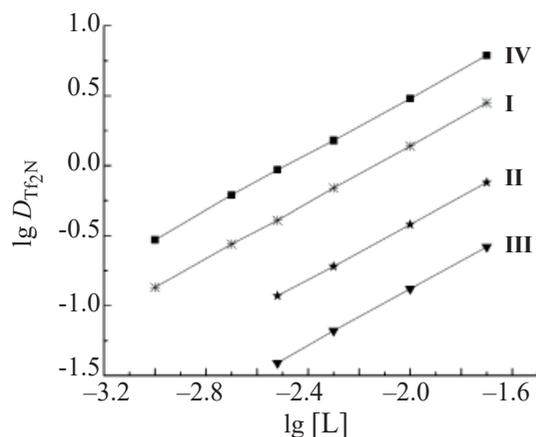


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения аниона Tf_2N^- от концентрации соединений **I–IV** в дихлорэтане при экстракции из раствора 0.001 моль/л LiTf_2N , содержащего 0.1 моль/л HCl .

тельно возрастает в присутствии ионной жидкости bmimTf_2N . Экстракционная способность этих соединений изменяется в широких пределах в зависимости от природы заместителей при атомах азота. В системе с bmimTf_2N эффективность экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов растворами КМФО зависит не только от координационной способности этих экстрагентов, но и их способности экстрагировать HNO_3 и HTf_2N . Снижение соэкстракции этих кислот растворами $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHC}_9\text{H}_{19}$ приводит к тому, что этот экстрагент в системе с bmimTf_2N значительно превосходит свой *N,N*-диалкилзамещенный аналог **IV** по эффективности экстракции РЗЭ(III) из растворов азотной кислоты умеренной концентрации.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Рос-

сийской Федерации в рамках Государственного задания 2019 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН. Полученные в работе вещества были охарактеризованы с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 4. С. 331–335.
2. Мясоедова Г.В. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, № 2. С. 72–75.
3. Мاستрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев И.Г. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, № 2. С. 86–96.
4. Артюшин О.И., Шарова Е.В., Одинец И.Л. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2394–2402.
5. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Нелюбина Ю.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 9. С. 1856–1862.
6. Артюшин О.И., Шарова Е.В., Одинец И.Л. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 8. С. 1387–1394.
7. Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 3596–3604.
8. Koel M. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2005. Vol. 35. P. 177–192.
9. Dietz M. L. // Sep. Sci. Technol. 2006. Vol. 41. P. 2047–2063.
10. Mincher M.E., Quach D.L., Liao Y.J. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. Vol. 30. P. 735–747.
11. Kubota F., Baba Y., Goto M. // Solvent Extr. Res. Dev. Jpn. 2012. Vol. 19. P. 17–28.
12. Billard I. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier 2013. Vol. 43. Ch. 256. P. 213–273.
13. Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M. // Anal. Sci. 2003. Vol. 19. P. 1097–1098.
14. Visser A.E., Rogers R.D. // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 171. P. 109–113.
15. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // ЖНХ. 2008. Т. 53, № 6. С. 1045–1050.
16. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 3. С. 229–235.
17. Pribylova G.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. Vol. 288. P. 693–597.
18. Прибылова Г.А., Смирнов И.В., Новиков А.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 5. С. 435–438.
19. Pribylova G.A., Smirnov I.V., Novikov A.P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 295. P. 83–87.
20. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 314–318.
21. Артюшин О.И., Шарова Е.В., Одинец И.Л. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 8. С. 1387–1394.
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.Н. // ЖНХ. 1995. Т. 40, № 11. С. 1926–1930.
23. Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. P. 461–479.
24. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V. et al. // Radiochim. Acta. 2018. Vol. 106. P. 355–362.
25. Gaillard C., Boltova M., Billard I. et al. // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 2653–2662.
26. Katsuta S., Watanabe Y., Araki Y., Kudo Y. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. Vol. 4. P. 564–571.
27. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В. и др. // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 51–55.
28. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 5. С. 430–435.
29. Dai S., Ju Y.H., Barnes C.E. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. P. 1201–1202.
30. Dietz M.L., Dzielawa J.A. // Chem. Commun. 2001. P. 2124–2125.
31. Luo H., Dai S., Bonnesen P.V. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2006. Vol. 24. P. 19–31.
32. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 153–158.

НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА И ТОРИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2021 г. В. О. Каптаков, В. В. Милютин*, Н. А. Некрасова,
П. Г. Зеленин, Е. А. Козлитин

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

Получена 25.09.2019, после доработки 07.12.2019, принята к публикации 11.12.2019

Исследовано поведение ионов урана и тория при наночистке (НФ) из водных растворов. Показано, что задерживающая способность (R) наночисточной (НФ) мембраны по урану и торию зависит от их состояния в водных растворах. В случае урана наименьшие значения R (82–83%) наблюдаются в случае нахождения урана в растворе в виде уранил-ионов или оксигидратных комплексов при рН в диапазоне от 2 до 6. В растворах с большим значением рН степень задержания урана увеличивается ($R \sim 95\%$) за счет образования нерастворимого гидроксида U(IV) и/или карбонатных комплексов. При НФ водных растворов тория с увеличением рН от 1 до 3.5 R повышается с 94 до 99%, что связано с гидролизом ионов тория с образованием оксигидратных комплексов различного состава. В диапазоне рН 3–9 степень задержания тория остается постоянной за счет образования нерастворимого гидроксида тория. В щелочных растворах (рН > 9) значения R снижаются за счет образования отрицательно заряженных гидрокси- и/или карбонатных комплексов. Сделан вывод о том, что наночистка является эффективным методом очистки сточных и природных вод от примесей урана и тория.

Ключевые слова: наночистка, полимерная мембрана, уран, торий, извлечение, сточные воды

DOI: 10.31857/S0033831121020064

ВВЕДЕНИЕ

В связи с быстрым развитием атомной энергетики и промышленности загрязнение объектов окружающей среды, в первую очередь природных вод, радионуклидами и токсичными металлами является серьезной экологической проблемой. Основным загрязняющим компонентом при добыче урановых руд, получении и переработке ядерного топлива являются соединения урана. Как типичный тяжелый металл, уран обладает высокой токсичностью, который может нанести непоправимый ущерб здоровью человека. Кроме общего токсичного воздействия, природные и искусственные радионуклиды урана, а также продукты его радиоактивного распада обладают высокой радиотоксичностью.

Все сказанное выше в полной мере относится к природному торю и продуктам его распада. В связи с этим задача извлечения соединений урана и то-

рия из водных сред представляется весьма важной и актуальной.

Для извлечения урана и тория из водных растворов широко используются методы осаждения, жидкостной экстракции, ионного обмена [1]. В настоящее время для извлечения токсичных и радиоактивных металлов все большее распространение получают мембранные методы, основанные на процессах микро- и ультрафильтрации, а также обратного осмоса [2].

В предыдущих работах [3–5] нами было исследовано извлечение ионов цветных металлов, а также радионуклидов цезия и стронция методом наночистки с использованием полимерной мембраны производства российской компании «РМ Нанотех» (Владимир, Россия). Мембрана имеет многослойную структуру, состоящую из полиэфира,

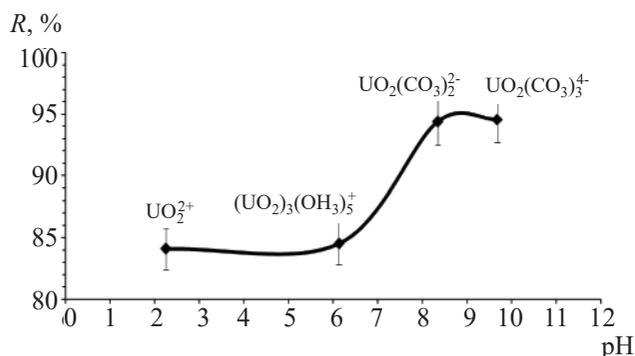


Рис. 1. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по урану от pH раствора.

полисульфонамида и полипиперазинамида. Размер пор НФ мембраны составляет 1–2 нм, рабочий диапазон – pH 1–12 (при 20–25°C); максимальная рабочая температура – 45°C. В настоящей работе изучена задерживающая способность НФ мембраны «РМ Нанотех» по отношению к урану и торью при их извлечении из водных растворов с различным значением pH и концентрации извлекаемого металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембрану помещали в стандартный фильтрационный модуль типа 1812 с габаритами: длина 315, диаметр 55 мм. Общая площадь фильтрации 0.3 м², производительность модуля по фильтрату при давлении 7 атм около 25 дм³/ч.

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 емкость. По результатам 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.

Для определения влияния исходной концентрации исследуемого компонента в растворе на задерживающую способность НФ мембраны из раствора

отбирали пробы фильтрата, концентрат же возвращали обратно, тем самым увеличивая исходную концентрацию вещества в растворе.

Концентрации урана и тория определяли фотометрическим методом с арсеназо III при длине волны 656 нм [6] с использованием фотоколориметра «Экотест 2020». В ряде экспериментов кроме концентрации урана и тория в растворах определяли содержание ионов кальция и магния методом комплексонометрического титрования [7]. Измерения pH растворов проводили с использованием иономера марки «Экотест 2000». Для приготовления модельных растворов использовали реагенты квалификации ч.д.а. или х.ч. и дистиллированную или водопроводную воду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование задерживающей способности НФ мембраны по урану. При исследовании зависимости задерживающей способности (R) НФ мембраны по урану от pH использовали раствор $UO_2(NO_3)_2$ с концентрацией по урану 10 мг/дм³, содержащий в качестве фонового электролита 0.1 моль/дм³ $NaNO_3$. Варьирование pH раствора в диапазоне 2–10 проводили добавлением растворов 0.1 моль/дм³ HNO_3 и $NaOH$. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Полученные результаты показывают, что задерживающая способность НФ мембраны по урану зависит от его состояния в водных растворах при различных значениях pH [8]. Наименьшие значения R (82–83%) наблюдаются в случае нахождения урана в растворе в виде уранил-ионов или оксигидратных комплексов при pH в диапазоне от 2 до 6. При pH более 6 степень задержания резко увеличивается (до $R \sim 95\%$), что связано с образованием нерастворимого гидроксида U(IV), а также ди- и трикарбонатных комплексов.

На втором этапе исследований изучали задержание урана из водопроводной воды г. Москва состава, мг/дм³: Na^+ 6.7, K^+ 4.1, Mg^{2+} 15.06, Ca^{2+} 75.35,

В работе определяли также влияние концентрации тория в исходном растворе на степень его задержания. Эксперимент проводили с использованием раствора, содержащего в качестве фонового электролита 10 г/дм³ $NaNO_3$ с pH 1.0. Концентрацию тория варьировали в диапазоне 0.5–4.0 г/дм³. Полученные результаты представлены на рис. 4.

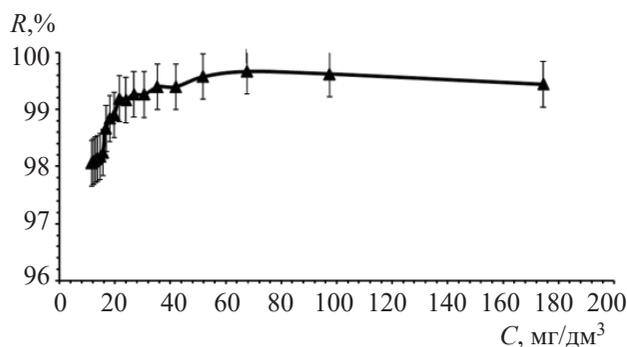


Рис. 2. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по урану от его концентрации в исходном растворе.

Из рисунка видно, что при увеличении исходной концентрации тория от 0.5 до 4 г/дм³ задерживающая способность НФ мембраны практически не меняется и составляет $93 \pm 1\%$, что свидетельствует о том, что в данном диапазоне концентраций при рН 1.0 состояние тория в растворе не изменяется. Полученные результаты в какой-то мере могут быть распространены и на поведение Pu(IV) при НФ водных растворов в связи с тем, что гидролитическое поведение Th и Pu(IV) в водных растворах достаточно похоже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что задерживающая способность (R) наночастиц (НФ) мембраны по урану зависит от его состояния в водных растворах. Наименьшие значения R (82–83%) наблюдаются в случае нахождения урана в растворе в виде уранил-ионов или оксигидратных комплексов при рН в диапазоне от 2 до 6. В растворах с большим значением рН степень задержания урана увеличивается ($R \sim 95\%$) за счет образования нерастворимого гидроксида U(IV) и/или карбонатных комплексов.

При НФ водных растворов тория при увеличении рН от 1 до 3.5 R возрастает с 94 до 99%, что связано с гидролизом ионов тория с образованием оксигидратных комплексов различного состава. В диапазоне рН 3–9 степень задержания тория остается постоянной за счет образования нерастворимого гидроксида тория. В щелочных растворах (рН > 9) R снижается за счет образования отрицательно заряженных гидроксо- и/или карбонатных комплексов.

В целом наночастицы являются эффективным методом очистки сточных и природных вод от примесей урана и тория.

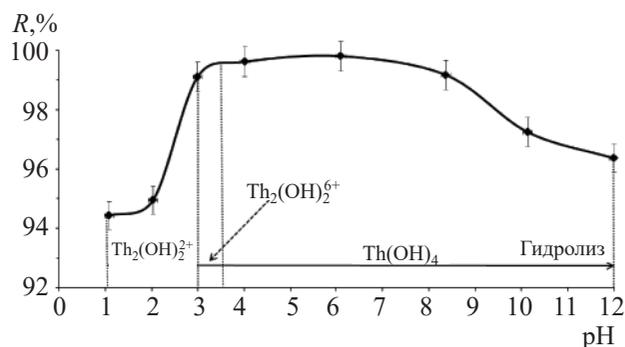


Рис. 3. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по торию от рН раствора.

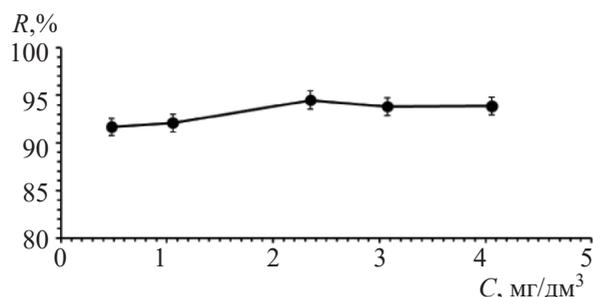


Рис. 4. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по торию от его исходной концентрации, рН 1.0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана: Учебник для вузов. М: Атомиздат, 1978. 336 с.
2. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. М.: ДеЛи плюс, 2013. 680 с.
3. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 6. С. 552–555.
4. Каптаков В.О., Милютин В.В., Некрасова Н.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 2. С. 152–155.
5. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 30–33.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 482 с.
7. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. 417 с.
8. Кобец С.А., Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н. // Химия и технология воды. 2012. Т. 34, № 6. С. 469–480.
9. Shen J., Schaefer A. // Chemosphere. 2014. Vol. 117. P. 679–691.

ОЧИСТКА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ОТ РАДИОАЭРОЗОЛЕЙ CsOH И Cs₂MoO₄, МЕЧЕННЫХ ЦЕЗИЕМ-137

© 2021 В. В. Кулемин, И. А. Румер, С. А. Кулюхин*

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

Получена 21.10.2019, после доработки 04.03.2020, принята к публикации 11.03.2020

Исследован процесс очистки газовой фазы от радиоаэрозолей CsOH и Cs₂MoO₄, меченных цезием-137 (далее – ¹³⁷CsOH и ¹³⁷Cs₂MoO₄), с использованием установки, содержащей элементы скруббера с погружным слоем и спиральный фильтрующий элемент. В качестве погружного слоя использовали воду, базальтовую вату с диаметром волокон 2.0 мкм, перлит, смесь перлита с Ca(OH)₂. Показано, что данная установка позволяет проводить очистку газового потока от радиоаэрозолей ¹³⁷CsOH и ¹³⁷Cs₂MoO₄ с эффективностью более 99%.

Ключевые слова: цезий-137, аэрозоли, очистка газовой фазы

DOI: 10.31857/S0033831121020076

В процессе работы АЭС в тепловыделяющих элементах (ТВЭлах) накапливаются различные продукты деления, одним из которых является радионуклид цезия. Диффундируя по дислокациям облученного ядерного топлива (ОЯТ), радионуклид Cs накапливается на границе раздела ОЯТ и оболочки ТВЭла в виде различных соединений (CsI, Cs₂O, Cs₂MoO₄ и др.) [1]. При аварийной ситуации, связанной с расплавлением активной зоны, в результате разрушения циркониевой оболочки ТВЭлов происходит выход продуктов деления в газовую фазу. Продукты деления поступают в атмосферу защитной оболочки АЭС (контейнмент) в виде как газообразных соединений, так и аэрозолей. Соединения Cs, в том числе Cs₂O и Cs₂MoO₄, переходят во внутреннее пространство контейнмента в виде аэрозолей. Под действием паровоздушной среды радиоактивные аэрозоли Cs₂O трансформируются в радиоаэрозоли CsOH. Формирование аэрозолей и дальнейшие процессы их роста протекают по механизмам, ранее описанным для радиоаэрозолей CsI [2].

В работах [3–6] исследованы процессы локализации радиоаэрозолей ¹³⁷Cs¹³¹I на различных фильтрующих материалах. В работе [3] исследовано

поведение радиоаэрозолей ¹³⁷Cs¹³¹I, образующихся при испарении CsI с платинового нагревателя в газовую фазу аргона или воздуха, в процессе их локализации водными растворами и различными фильтрующими материалами (фильтр на основе ткани Петрянова (далее фильтр Петрянова), бумажный фильтр «белая лента», металлический мембранный фильтр TRUMEM). Изучена зависимость степени локализации радиоаэрозолей ¹³⁷Cs¹³¹I от различных факторов (количество сублимированного ¹³⁷Cs¹³¹I, количество барботеров в системе, размер сопла в системе барботирования, скорость газового потока). Получены данные по эффективности локализации радиоаэрозолей ¹³⁷Cs¹³¹I 10-слойным пакетом фильтров Петрянова из газового потока в отсутствие и в присутствии системы барботирования. Установлено, что при линейной скорости потока 2–3 см/с на 10-слойном пакете фильтров Петрянова общей толщиной 3 см поглощается около 97% от общего количества ¹³⁷Cs¹³¹I, возогнанного с Pt нагревателя. Показано, что система барботирования не влияет на эффективность локализации радиоаэрозолей ¹³⁷Cs¹³¹I фильтрами Петрянова, а только способствует снижению аэрозольной нагрузки на данные фильтры.

Следует отметить, что количество данных о локализации радиоаэрозолей CsOH и Cs_2MoO_4 , образующихся при их испарении с металлической поверхности в атмосферу воздуха, крайне ограничено. Изучение данных процессов и составило цель работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован радионуклид ^{137}Cs без носителя, поставляемый ОАО «Изотоп» в виде раствора $^{137}\text{CsNO}_3$. Препараты, меченные ^{137}Cs , готовили путем смешивания растворов CsOH и Cs_2MoO_4 с раствором $^{137}\text{CsNO}_3$ (концентрация 20 мг/мл) с последующей кристаллизацией $^{137}\text{CsOH}$ и $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ (удельная активность порядка 10^2 – 10^3 Бк/мг). Активность ^{137}Cs измеряли методом гамма-спектрометрии с помощью Ge–Li детекторов на многоканальном анализаторе. Радионуклид ^{137}Cs использовали в работе как радиоактивную метку для весовых количеств различных форм неактивного цезия. В связи с этим обозначения $^{137}\text{CsOH}$ и $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ относятся к меченым соединениям, а не к соединениям чистого радионуклида ^{137}Cs .

Молибдат цезия Cs_2MoO_4 и гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ были марки х.ч. Гидроксид цезия CsOH получали по методике, представленной в работе [7]. Перлит, использованный в работе, был марки М150 с размером гранул 0.16–0.5 мкм (ГОСТ 10832–2009).

Для изучения очистки газовой среды от радиоаэрозолей $^{137}\text{CsOH}$ и $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ в работе использовали установку, схема которой приведена на рисунке. Установка состояла из стеклянного реактора (1), спирального фильтрующего элемента (СФЭ) (2), платинового генератора радиоаэрозолей (3), камеры формирования аэрозолей (4), фильтра (5) на основе ткани Петрянова (ФП) и металлического мембранного фильтра марки TRUMEM (МФ) (6).

Генератор аэрозолей представлял собой платиновый нагреватель, который подсоединяли к аккумулятору на 12 В. Силу тока, подаваемого на нагреватель, регулировали реостатом.

Стеклянный реактор (1) состоял из двух сосудов – внешнего и внутреннего. Во внутреннем сосуде размещали СФЭ. В некоторых экспериментах

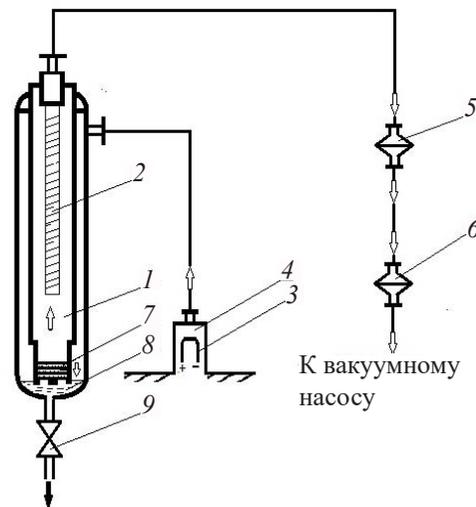


Схема экспериментальной установки. 1 – стеклянный реактор; 2 – спиральный фильтрующий элемент (СФЭ); 3 – генератор радиоаэрозолей; 4 – камера формирования аэрозолей; 5 – фильтр на основе ткани Петрянова; 6 – металлический мембранный фильтр марки TRUMEM; 7 – базальтовая вата; 8 – вода, перлит, смесь перлита и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 9 – кран.

в нижнюю часть внутреннего сосуда реактора (1) помещали 3 слоя базальтовой ваты толщиной 1 см каждый (7), а в нижнюю часть внешнего сосуда реактора (1) помещали либо 50 мл H_2O , либо 50 мл порошкообразного перлита, либо 50 мл смеси порошкообразных $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и перлита в объемном отношении 1 : 1 (8).

В нижней части внешнего сосуда реактора (1) имеется кран (9) для удаления порошковой или водной фазы из реактора. Конструкция реактора разборная и позволяет извлекать СФЭ (2), а также базальтовую вату из внутреннего сосуда реактора.

В работе использовали базальтовую вату с диаметром волокон 2.0 ± 1.5 мкм, мембранный металлический фильтр марки TRUMEM с порами 3.0 мкм, а также спиральный фильтрующий элемент (СФЭ), имеющий фильтрующие зазоры, равные ~10 мкм [8].

Эксперимент проводили следующим образом. Устанавливали СФЭ во внутреннем сосуде реактора, а также вносили все необходимые вещества во внешний и внутренний сосуды реактора. Подсоединяли к реактору систему фильтров. Затем

Таблица 1. Распределение ^{137}Cs по различным частям установки в процессе пропускания газового потока, содержащего радиоаэрозоли $^{137}\text{CsOH}$ ($V = 1$ л/мин)*

№ эксп.	Количество $^{137}\text{CsOH}$, мг	Содержание ^{137}Cs , %							
		стенки реактора	вещество в реакторе	базальтовая вата			СФЭ	ФП	МФ
				1-й слой	2-й слой	3-й слой			
1	3	~34.1	–	–	–	–	~0.9	~46.9	~18.1
2	3	~49.5	~5.9 (50 мл воды)	–	–	–	~4.6	~34.7	~5.3
3	3	~33.8	~31.6 (6.9 г перлита)	–	–	–	~2.9	~17.0	~14.7
4	3	~36.2	~62.9 (16.8 г смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + перлит)	–	–	–	~0.6	~0.1	~0.2
5	3	~33.9	–	~65.0	~0.4	~0.1	~0.4	~0.1	~0.1
6	3	~52.9	~43.7 (50 мл воды)	~0.9	~0.9	~0.8	~0.3	~0.2	~0.3
7	30	~79.4	–	~20.3	~0.1	~0.1	~0.1	<0.02	<0.02
8	30	~15.5	~84.1 (50 мл воды)	~0.2	~0.1	~0.1	<0.02	<0.02	<0.02

* V – расход газовой фазы, л/мин; ФП – фильтр Петрянова; МФ – металлический мембранный фильтр; СФЭ – спиральный фильтрующий элемент. То же в табл. 2, 3

необходимое количество соли Cs, меченной ^{137}Cs , помещали на платиновый генератор аэрозолей (3), который затем устанавливали в камере формирования радиоаэрозолей (4). Подсоединяли камеру формирования радиоаэрозолей к реактору (1). После сборки системы включали форвакуумный насос и устанавливали расход воздуха 0.8–1 л/мин. Затем с помощью реостата доводили температуру платинового генератора радиоаэрозолей (3) до температуры 1073–1273 К. Выдерживали его при данной температуре в течение 20 с и выключали нагрев. После выключения нагрева в течение 20 мин продолжали осуществлять откачку воздуха из системы с помощью форвакуумного насоса. По окончании откачки проводили демонтаж установки. Удаляли водную или порошкообразную фазы из нижней полости внешнего сосуда реактора через кран (9), а также базальтовую вату из внутреннего сосуда реактора. После этого стенки внешнего и внутреннего сосуда реактора, так же как и СФЭ, промывали водой. В каждой полученной фракции определяли содержание радионуклида ^{137}Cs методом гамма-спектрометрии. Точность измерения $\pm 10\%$.

В ходе эксперимента радиоаэрозоли, сформированные в камере (4), сначала поступали во внешний сосуд реактора, где они, пройдя через слой воды или порошкообразного вещества в нижней полости внешнего сосуда реактора, направлялись во внутренний сосуд реактора. При этом газовый поток менял направление своего движения практи-

чески на 180° . При входе во внутренний сосуд реактора газовый поток проходил через базальтовую вату, расположенную в нижней полости внутреннего сосуда, и, пройдя через нее, поступал на СФЭ. На СФЭ проходила фильтрация газового потока от радиоаэрозолей ^{137}Cs , после чего он поступал в систему фильтров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по содержанию радионуклида ^{137}Cs в различных фракциях в экспериментах с $^{137}\text{CsOH}$.

При испарении 3.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ в реакторе при отсутствии воды и других каких-либо веществ или материалов, за исключением СФЭ, на стенках сосудов реактора фиксируется ~34.1% ^{137}Cs (здесь и далее – проценты от общего количества цезия, взятого в эксперимент) (эксп. 1, табл. 1). На СФЭ локализации радиоаэрозолей $^{137}\text{CsOH}$ практически не происходит (менее 1%). В то же время на фильтре Петрянова и металлическом фильтре локализуется соответственно ~46.9 и ~18.1% ^{137}Cs .

Введение в реактор помимо СФЭ воды и других каких-либо веществ или материалов приводит к заметному перераспределению содержания ^{137}Cs по различным фракциям.

Так, введение в нижнюю полость внешнего сосуда реактора воды, порошкообразного перлита или

его смеси с порошкообразным $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к снижению содержания ^{137}Cs на фильтрах. Так, при введении 50 мл H_2O увеличивается содержание ^{137}Cs как на стенках реактора, так и на СФЭ (эксп. 2, табл. 1). Полученный эффект, по-видимому, связан с тем, что при прохождении газового потока через воду происходит образование аэрозолей воды, которые служат коллекторами аэрозолей $^{137}\text{CsOH}$. В дальнейшем происходит образование достаточно крупных водных аэрозолей, содержащих ^{137}Cs . Укрупненные водные аэрозоли в заметной степени осаждаются на стенках реактора и задерживаются на поверхности СФЭ при фильтрации газового потока. Как видно из табл. 1, в присутствии воды количество ^{137}Cs на стенках реактора увеличилось с ~34.1 до ~49.5%, а на СФЭ – с ~0.9 до ~4.6% (эксп. 1 и 2).

Следует отметить, что при барботировании газового потока через слой воды крупные частицы $^{137}\text{CsOH}$ достаточно быстро и хорошо растворяются в воде. В то же время частицы $^{137}\text{CsOH}$ нанометрового размера из-за своей относительной гидрофобности практически не растворяются в водной фазе и способны пройти через нее без какой-либо задержки [3]. Поскольку СФЭ малоэффективен для локализации наноаэрозолей из газового потока, на фильтрах наблюдается присутствие радионуклида ^{137}Cs . Так, несмотря на то что в воде поглощено всего ~5.9% ^{137}Cs , количество ^{137}Cs на фильтре Петрянова и металлическом фильтре уменьшилось и составляет соответственно ~34.7 и ~5.3% (эксп. 2, табл. 1).

При замене воды на порошкообразный перлит или его смесь с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ количество ^{137}Cs , локализованное на стенках реактора, остается практически постоянным и находится в диапазоне ~(33.8–36.2)%. Как видно из табл. 1, на порошкообразных материалах локализовано ~31.6 (перлит) и ~62.9% [смесь перлита и $\text{Ca}(\text{OH})_2$] ^{137}Cs . Заметное поглощение аэрозолей ^{137}Cs на порошкообразных материалах, по-видимому, связано с тем, что в отличие от воды сыпучие материалы имеют сильно развитую поверхность. Кроме того, $^{137}\text{CsOH}$, по-видимому, имеет высокое химическое сродство к $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В результате заметного поглощения ^{137}Cs на порошкообразных материалах заметно снижается степень локализации на фильтрах (эксп. 3 и 4). В эксперименте с перлитом общая степень локализации ^{137}Cs на СФЭ, фильтре Петрянова и металлическом

фильтре составляет ~34.6%, в то время как в эксперименте со смесью перлита и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ аналогичная величина равняется всего ~0.9%.

Таким образом, введение воды или порошкообразных материалов, особенно $\text{Ca}(\text{OH})_2$, позволяет увеличить степень локализации радиоаэрозолей $^{137}\text{CsOH}$.

Для создания усиленной системы фильтрации в нижнюю полость внутреннего сосуда реактора была дополнительно введена базальтовая вата.

Введение трех слоев базальтовой ваты в нижнюю полость внутреннего сосуда реактора практически не сказывается на степени осаждения радиоаэрозолей $^{137}\text{CsOH}$ на стенках реактора, однако заметным образом снижает нагрузку на фильтры. Как видно из табл. 1, при испарении 3.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ степень фиксации ^{137}Cs на стенках реактора практически не изменяется и составляет ~33.9% (эксп. 5). В то же время использование базальтовой ваты позволяет локализовать ~65.5% ^{137}Cs . При этом более 99% ^{137}Cs локализуется на первом слое базальтовой ваты. На СФЭ, а также фильтре Петрянова и металлическом фильтре количество ^{137}Cs заметно уменьшилось, причем если на СФЭ количество ^{137}Cs уменьшилось в ~2 раза, то на фильтре Петрянова и металлическом фильтре количество ^{137}Cs уменьшилось соответственно в ~470 и ~180 раз (эксп. 1 и 5, табл. 1).

Как видно из табл. 1, степень осаждения радиоаэрозолей $^{137}\text{CsOH}$ на стенках реактора сильно зависит от количества $^{137}\text{CsOH}$, взятого в эксперимент. Так, при испарении 3.0 и 30.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ на стенках реактора фиксируется соответственно ~34.1 и ~79.4% ^{137}Cs (эксп. 5 и 7, табл. 1). Из-за увеличения количества ^{137}Cs , локализованного на стенках реактора, заметно снижается количество ^{137}Cs , локализованного на базальтовой вате и фильтрах. Так, при испарении 30.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ количество ^{137}Cs , локализованного на базальтовой вате, уменьшилось в ~3.2 раза и составляет ~20.3%. При испарении 30.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ также уменьшилось количество ^{137}Cs на СФЭ, фильтре Петрянова и металлическом фильтре. Как видно из табл. 1, при испарении 30.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ количество ^{137}Cs на СФЭ, фильтре Петрянова и металлическом фильтре уменьшилось в ~6 раз по сравнению с данными эксперимента, в котором испаряли 3.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ (эксп. 5 и 7).

Таблица 2. Распределение ^{137}Cs по различным частям установки в процессе пропускания газового потока, содержащего радиоаэрозоли $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ($V = 1$ л/мин)

№ эксп.	Количество $^{137}\text{CsMoO}_4$, мг	Содержание ^{137}Cs , %							
		стенки реактора	вещество в реакторе	базальтовая вата			СФЭ	ФП	МФ
				1-й слой	2-й слой	3-й слой			
1	3	~33.4	~3.0 (50 мл воды)	–	–	–	~2.7	~58.3	~2.6
2	3	~5.9	~48.6 (6.6 г перлита)	–	–	–	~10.7	~26.8	~8.0
3	3	~50.3	–	~48.4	~0.4	~0.1	~0.4	~0.2	~0.2
4	3	~43.5	~51.8 (50 мл воды)	~1.7	~0.6	~0.6	~0.8	~0.5	~0.5
5	30	~60.1	–	~37.7	~0.8	~0.3	~0.5	~0.4	~0.2
6	30	~56.1	~39.7 (50 мл воды)	~1.6	~0.5	~0.7	~0.6	~0.4	~0.4

Размещение базальтовой ваты в нижней полости внутреннего сосуда реактора приводит к заметному поглощению ^{137}Cs в фазе воды в нижней полости внешнего сосуда реактора (эксп. 2 и 6).

Как видно из табл. 1, при испарении 3.0 и 30.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ в фазе воды поглощается соответственно ~43.7% и ~84.1% ^{137}Cs (эксп. 6 и 8). Это связано с тем, что в процессе эксперимента вода под давлением газового потока частично попадает в нижнюю полость внутреннего сосуда. В результате базальтовая вата покрывается водой и очистка газового потока протекает в результате как барботирования воды, так и фильтрации через слой базальтовой ваты. Данная схема имитирует работу скруббера с погружным слоем [9]. В данной схеме очистки газового потока частицы $^{137}\text{CsOH}$, задержанные на базальтовой вате, растворяются в воде, что приводит к увеличению содержания ^{137}Cs в водной фазе.

При испарении 3.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ концентрация аэрозольных частиц в камере формирования аэрозолей (4) ниже, чем в экспериментах с испарением 30.0 мг $^{137}\text{CsOH}$. В результате процессы укрупнения аэрозольных частиц в последнем случае проходят за более короткое время, чем в экспериментах с испарением 3.0 мг $^{137}\text{CsOH}$, а относительное количество ультрадисперсных частиц $^{137}\text{CsOH}$, поступающих в реактор с газовым потоком, выше в случае экспериментов с испарением 3.0 мг $^{137}\text{CsOH}$. В результате, как и в эксп. 2, табл. 1, увеличивается содержание ^{137}Cs на стенках реактора. При испарении 30.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ в газовой фазе преобладают частицы более крупного размера, которые имеют высокое сродство к воде.

Следует отметить, что в эксп. 6 и 8 поглощение аэрозолей $^{137}\text{CsOH}$ в воде приводит к резкому снижению содержания ^{137}Cs на СФЭ, фильтре Петрянова и металлическом фильтре. Так, при испарении 3.0 и 30.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ количество ^{137}Cs , локализованного на базальтовой вате, составляет соответственно ~2.6% и ~0.4%. Как видно из табл. 1, при испарении 3.0 и 30.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ суммарное количество ^{137}Cs на СФЭ, фильтре Петрянова и металлическом фильтре составляет соответственно ~0.8% и <0.02%.

Таким образом, использование в реакторе комбинации базальтовой ваты и воды позволяет провести очистку газового потока от радиоаэрозолей $^{137}\text{CsOH}$ с эффективностью более 99%.

В табл. 2 приведены данные по распределению ^{137}Cs в различных частях установки в экспериментах с радиоаэрозолями Cs_2MoO_4 , образующимися при испарении 3.0 и 30.0 мг Cs_2MoO_4 с Pt нагревателя.

Как видно из табл. 2, в отсутствие базальтовой ваты в нижней полости внутреннего сосуда реактора радиоаэрозоли $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$, образующиеся при испарении 3.0 мг $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$, мало задерживаются в водной фазе (эксп. 1). При этом количество ^{137}Cs , локализованного на стенках реактора, составляет ~33.4%. Более низкое содержание ^{137}Cs в воде и на стенках реактора по сравнению с экспериментами с $^{137}\text{CsOH}$ (эксп. 2, табл. 1) может быть связано как с более низкой растворимостью $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ в воде по сравнению с $^{137}\text{CsOH}$, так и с его более низкой гидрофильностью.

В то же время в работе [3] показано, что ультрадисперсные частицы CsI способны проходить слой воды в процессе ее барботирования газовым пото-

Таблица 3. Распределение ^{137}Cs по различным частям установки в процессе пропускания газового потока, содержащего ультраколичества радиоаэрозолей $^{137}\text{CsNO}_3$ ($V = 1$ л/мин)

№ эксп.	Содержание ^{137}Cs , %							
	стенки реактора	вещество в реакторе	базальтовая вата			СФЭ	ФП	МФ
			1-й слой	2-й слой	3-й слой			
1	~12.8	–	~86.5	~0.2	~0.2	~0.1	~0.1	~0.1
2	~26.8	~68.2 (50 мл воды)	~4.3	~0.2	~0.2	~0.1	~0.1	~0.1

ком. Учитывая данный факт, можно предположить, что низкая степень поглощения ^{137}Cs в воде могла быть связана с более высоким содержанием в газовой фазе ультрадисперсных частиц $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ по сравнению с аналогичными экспериментами с $^{137}\text{CsOH}$. Однако более высокая степень локализации ^{137}Cs на СФЭ в экспериментах с $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ противоречит данному предположению. Как видно из табл. 1 и 2, степень локализации ^{137}Cs на СФЭ в экспериментах с 3.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ и 3.0 мг Cs_2MoO_4 составляет ~0.9 (эксп. 1, табл. 1) и ~2.7% (эксп. 1, табл. 2).

Из-за относительно низкого поглощения $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ в воде, на стенках реактора и на СФЭ заметное количество радиоаэрозолей поступает на фильтры. Как видно из табл. 2, суммарное содержание ^{137}Cs на фильтрах составляет ~63.6%.

В отличие от экспериментов с $^{137}\text{CsOH}$ несколько иная картина наблюдается в случае замены воды на порошкообразный перлит в нижней полости внешнего сосуда реактора. В результате пропускания газового потока, содержащего радиоаэрозоли $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$, образованные при испарении 3.0 мг $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$, ~48.6% ^{137}Cs локализуется в фазе перлита. При этом только ~5.9% ^{137}Cs осаждается на стенках реактора (эксп. 2, табл. 2). Наблюдаемое явление можно объяснить тем фактом, что, по-видимому, радиоаэрозоли $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ имеют более высокий заряд, позволяющий им более эффективно взаимодействовать с поверхностью частиц перлита. С другой стороны не исключено, что радиоаэрозоли $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ содержат большее количество крупнодисперсных частиц, обладающих высокой степенью локализации на гранулированных материалах [4].

Присутствие крупнодисперсных частиц также подтверждается увеличением степени локализации ^{137}Cs на СФЭ в экспериментах с 3.0 мг $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ по сравнению с экспериментами с 3.0 мг $^{137}\text{CsOH}$. Так, при испарении 3.0 мг $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ содержание ^{137}Cs на СФЭ в ~3.7 раз выше, чем в аналогичных

экспериментах с 3.0 мг $^{137}\text{CsOH}$ (эксп. 2, табл. 2 и эксп. 3, табл. 1). Суммарное содержание ^{137}Cs на фильтрах составляет ~38.3%. Данное количество близко к суммарному содержанию ^{137}Cs на фильтрах в эксперименте с $^{137}\text{CsOH}$ (эксп. 3, табл. 1).

Аналогично экспериментам с $^{137}\text{CsOH}$ введение базальтовой ваты в нижнюю полость внутреннего сосуда реактора приводит как к увеличению содержания ^{137}Cs в реакторе (стенки реактора, базальтовая вата), так и снижению количества ^{137}Cs на СФЭ и фильтрах.

Так, при испарении 3.0 и 30.0 мг $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ в отсутствие воды в нижней полости внешнего сосуда реактора на стенках реактора локализуется соответственно ~50.3 и ~60.1% ^{137}Cs (эксп. 3 и 5, табл. 2). Аналогичная картина наблюдалась в экспериментах с $^{137}\text{CsOH}$ (эксп. 5 и 7, табл. 1). Следует отметить, что увеличение количества $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ с 3.0 до 30.0 мг не сильно влияет на степень локализации ^{137}Cs на стенках реактора.

Помимо стенок реактора значимые количества ^{137}Cs зафиксированы на базальтовой вате. Так, при испарении 3.0 и 30.0 мг $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ суммарное содержание ^{137}Cs на базальтовой вате составляет соответственно ~49 и ~38.8% (эксп. 3 и 5, табл. 2).

В результате при испарении 3.0 и 30.0 мг $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ на стенках реактора, базальтовой вате и СФЭ локализовано ~99.6% и ~99.4% ^{137}Cs от его общего количества, взятого в эксперимент.

Аналогично экспериментам с $^{137}\text{CsOH}$ введение воды в нижнюю полость внешнего сосуда реактора позволяет снизить аэрозольную нагрузку на базальтовую вату, СФЭ и фильтры за счет поглощения ^{137}Cs водной фазой.

Как видно из табл. 2, при испарении 3.0 и 30.0 мг $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ в присутствии воды в нижней полости внешнего сосуда реактора суммарное содержание ^{137}Cs в фазе воды и на стенках реактора составляет

соответственно ~95.3 и ~95.8% ^{137}Cs от его общего количества, взятого в эксперимент (эксп. 4 и 6).

Принимая во внимание содержание ^{137}Cs на базальтовой вате и СФЭ, расположенных также в реакторе, получаем, что при испарении 3.0 и 30.0 мг $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ в реакторе локализуется соответственно ~99.0 и ~99.2% ^{137}Cs .

Таким образом, использование базальтовой ваты и воды в реакторе позволяет провести локализацию ~(99–99.5)% ^{137}Cs , взятого в эксперимент в виде $^{137}\text{Cs}_2\text{MoO}_4$.

Следует отметить, что во всех экспериментах радиоаэрозоли присутствовали в весовых количествах. В то же время представляло интерес исследовать поведение радиоаэрозолей ^{137}Cs , присутствующих в газовой фазе в микроколичествах, в процессах локализации на установке, схема которой представлена на рисунке. С этой целью были проведены эксперименты с радиоаэрозолями ^{137}Cs , образующимися в результате испарения 0.1 мл раствора $^{137}\text{CsNO}_3$ без носителя.

В табл. 3 приведены данные по распределению ^{137}Cs по различным частям установки в экспериментах с испарением $^{137}\text{CsNO}_3$.

Как видно из табл. 3, несмотря на ультрамикроколичества радиоаэрозолей $^{137}\text{CsNO}_3$ в газовой фазе, на стенках реактора локализуется от ~12.8 до ~26.8% ^{137}Cs . Увеличение количества ^{137}Cs на стенках реактора в экспериментах с введением воды в нижнюю полость внешнего сосуда реактора связано, по-видимому, с дополнительным осаждением водных аэрозолей, содержащих ^{137}Cs , на поверхности стенок реактора (эксп. 2).

В отсутствие воды основные количества ^{137}Cs зафиксированы на базальтовой вате (~86.9% ^{137}Cs) (эксп. 1, табл. 3). Как отмечалось выше, в присутствии воды в нижней полости внешнего сосуда реактора при пропускании газового потока базальтовая вата покрывается слоем воды. Из-за высокой растворимости $^{137}\text{CsNO}_3$ основные количества ^{137}Cs присутствуют в фазе воды (~68.2%). В то же время часть радиоаэрозолей, локализованных на базальтовой вате, находится в нерастворимой в воде форме и составляет основную массу активности, присутствующей на базальтовой вате. Как видно из данных эксп. 2 табл. 3, суммарное содержание ^{137}Cs на базальтовой вате составляет всего ~4.7%. Принимая данные эксп. 1, табл. 3, можно сделать вывод о том,

что доля растворимых в воде радиоаэрозолей ^{137}Cs , образующихся при испарении ультраколичеств $^{137}\text{CsNO}_3$ с платинового генератора радиоаэрозолей, составляет ~95%.

Присутствие базальтовой ваты в нижней полости внутреннего сосуда реактора позволяет в отсутствие и в присутствии воды в нижней полости внешнего сосуда реактора провести очистку газового потока от микроколичеств радиоаэрозолей $^{137}\text{CsNO}_3$ с эффективностью более 99.7%.

В заключение следует отметить, что разработанная схема реактора с применением базальтовой ваты и СФЭ позволяет провести очистку газового потока от радиоаэрозолей CsOH и Cs_2MoO_4 , меченных цезием-137, с эффективностью более 99%. При этом следует отметить высокую степень адсорбции аэрозолей на стенках реактора. Этот процесс может стать причиной загрязнения газоходов на различных радиохимических объектах. Подробное изучение данного процесса может составить цель отдельного исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравченко Н.Г. Электрохимические свойства, растворение и химическое состояние молибдена и технеция в растворах азотной кислоты: Автореф. дис. к.х.н. М.: ИФХЭ РАН, 2013.
2. Мелихов И.В., Михеев Н.Б., Кулюхин С.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 8. С. 1445–1449.
3. Кулюхин С.А., Кулемин В.В., Михеев Н.Б. и др. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 3. С. 261–268.
4. Кулюхин С.А., Крапухин В.Б., Богачев Е.Н. и др. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 5. С. 420–425.
5. State of the Art Report on Nuclear Aerosols: Report NEA/CSNI. 2009. N R5. 385 p.
6. Крапухин В.Б., Кулемин В.В., Лавриков В.А. и др. // Экол. системы и приборы. 2014. № 2. С. 10–14.
7. Михеев Н.Б., Кулемин В.В., Лавриков В.А. и др. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 237–242.
8. Крапухин В.Б., Кулюхин С.А. // Водоснабжение и сан. техника. 2018. № 5. С. 27–35.
9. Design of Off-Gas and Air Cleaning Systems at NPP: IAEA Tech. Rep. Ser. 1987. N 274.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИОНУКЛИДОВ ^{14}C И ^{36}Cl ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ГРАФИТА

© 2021 г. А. О. Павлюк^а, С. Г. Котляревский^а, Р. И. Кан^а, А. Г. Волкова^{б,*}, Е. В. Захарова^б

^а Опытнo-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых реакторов,
636000, Северск Томской обл., Автодорога 13, зд.179А

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

*e-mail: anna.agv@yandex.ru

Получена 16.12.2019, после доработки 09.09.2020, принята к публикации 15.09.2020

Работа посвящена анализу выхода из облученного графита долгоживущих радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl , которые являются ключевыми при оценке вариантов захоронения облученного графита (приповерхностное, заглубленное или глубинное). В качестве материала для исследований использован облученный графит ПУГР и РБМК-1000. Отмечено, что особенностью графита, отличающей его от других типов РАО, является его развитая пористая структура, что приводит к увеличению эффективной площади поверхности контакта с выщелачивающей средой по сравнению с монолитными материалами. С учетом влияния этих факторов предложено и экспериментально обосновано описание механизма процесса выщелачивания. Предложены также параметры, численно характеризующие графитовые РАО по стойкости к выщелачиванию и не зависящие от геометрических форм отдельных фрагментов (образцов). Предложенные параметры и алгоритм их определения рекомендованы авторами для использования в прогнозных расчетах выхода радионуклидов из графита условиях длительного хранения/захоронения.

Ключевые слова: облученный графит, пористая структура, долгоживущие радионуклиды, выщелачивание радионуклидов, радиоактивные отходы

DOI: 10.31857/S0033831121020088

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в РФ накоплено ~60 тыс. тонн облученного графита. Рассматриваются различные подходы обращения с графитовыми РАО [1].

Радиоактивные отходы в виде облученного графита [2–6] представляют собой:

- графитовые блоки кладок реакторов;
- сменные графитовые детали (втулки, кольца, вытеснители);
- графитовые РАО (фрагменты, крошка и др.) образовавшиеся в процессе обработки деталей графитовых кладок при технологических операциях.

Степень потенциальной опасности основной массы графитовых РАО (~95%) определяется на-

личием преимущественно долгоживущих радионуклидов (ДЖН) ^{14}C и ^{36}Cl [1].

Результаты исследований [4,6] накопления и распределения радионуклидов в облученном графите показывают, что за время эксплуатации реактора в графите формируется сложная картина загрязнения радионуклидами. На ее формирование оказывают влияние как эксплуатационные факторы, так и структурные особенности самого графита, в частности характеристики пористой структуры (объем открытой пористости, совокупность сообщающихся между собой каналов пор, распределение пор по радиусам максимального проходного сечения и др.).

Для обоснования любого из подходов необходимо выполнение прогнозных оценок безопасности

их временного хранения или захоронения. Ключевыми исходными данными для прогнозных оценок радиологической опасности захоронения разных типов графитовых отходов будут являться:

- величина удельной активности долгоживущих нуклидов;
- параметры, характеризующие процесс выщелачивания ДЖН из графитовых РАО.

Целью данной работы является исследование процессов выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl из облученного графита в зависимости от марки графита, типа деталей, формы и размера образцов и определение показателей, характеризующих процесс выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl в условиях захоронения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ влияния пористой структуры облученного графита на процесс выщелачивания основных долгоживущих радионуклидов из графитовых РАО. Традиционно применяемые для определения скорости выщелачивания в РФ ГОСТы [7, 8] разработаны для отвержденных РАО. В их основу положены следующие основные принципы:

- исследуемый материал является однородным, монолитным и взаимодействует с выщелачивающим раствором только на поверхности образца;
- конечным результатом в соответствии с данными ГОСТ является определение скорости выщелачивания от времени, при этом в расчетах учитывается площадь открытой поверхности монолитного образца (выражение 1).

$$R_n^i = \frac{a_n^i}{A^i F_0 t_n}, \quad (1)$$

где R_n^i – скорость выщелачивания i -ого радионуклида в течение n -ого периода выщелачивания, отнесенная к геометрической площади поверхности образца или фрагмента, г/см²·сут.; a_n^i – активность i -ого радионуклида, вышедшего в раствор в течение n -ого периода выщелачивания, Бк; A^i – удельная активность i -ого радионуклида в графите, Бк/г; F_0 – геометрическая площадь поверхности образца или фрагмента, см²; t_n – продолжительность n -ого периода выщелачивания, сутки.

В ходе работы [9] предложена модель описания процесса выщелачивания из облученного графита

та основных долгоживущих радионуклидов (^{14}C и ^{36}Cl), учитывающая особенности структуры графита (а именно – развитой системы открытых пор), а также особенности образования, фиксации и распределения ^{14}C и ^{36}Cl в структуре графита. Согласно предложенной модели, механизм процесса выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl из облученного графита можно описать следующим образом. По окончании периода процесса заполнения контактным раствором всех доступных полостей в структуре графита (поры и т.п.) величина площади эффективной поверхности выщелачивания и интенсивность массообмена выщелачивающего раствора стабилизируется. Также приходит в равновесие интенсивность процессов сорбции/десорбции радионуклидов в процессе дрейфа по каналам пор к поверхности образца. Далее динамика процесса выщелачивания начинает носить монотонный характер с тенденцией медленного снижения интенсивности, величина которой будет определяться:

- прочностью фиксации радионуклидов (их физико-химических форм) в приповерхностных слоях по всей площади эффективной поверхности контакта с контактным раствором;
- задержкой по времени, связанной с транспортом радионуклидов по порам из глубинных областей образца к его поверхности.

После установления стабильного характера процесса выщелачивания площадь эффективной поверхности выщелачивания определяется выражением 2.

$$F_{\text{эфф}} = F_0 + F_S, \quad (2)$$

где $F_{\text{эфф}}$ – площадь эффективной поверхности выщелачивания образца, см²; F_0 – геометрическая площадь поверхности образца, см²; F_S – площадь поверхности доступная для контакта раствора (открытые поры, межкристаллитные пространства и т.п.), см².

Соответственно, после установления стабильного характера процесса выщелачивания, параметром, характеризующим устойчивость графитовых РАО, будет являться скорость выщелачивания ДЖН, отнесенная к эффективной поверхности выщелачивания (эффективная скорость выщелачивания – $R_{\text{эфф}}$). Величина $R_{\text{эфф}}$ определяется выражением 3:

$$R_{\text{eff}n}^i = \frac{a_n^i}{A^i(F_0 + F_S)t_n}, \quad (3)$$

где $R_{\text{eff}n}^i$ – скорость выщелачивания i -ого радионуклида в течение n -ого периода выщелачивания, отнесенная к эффективной поверхности выщелачивания, г/см² сут.

В ходе исследований пористой структуры графита отечественных марок (ГР-76, ГР-220, ГР-280) [9] определено, что практически весь объем открытой пористости в графите (как в исходном, так и в облученном) исследованных марок доступен для насыщения водой при водной выдержке. Прослеживается тенденция к незначительному снижению доли открытой пористости при эксплуатации в реакторе. Площадь поверхности открытых пор для графита исследованных марок даже в случае малых объемов графита существенно (более чем на 2 порядка) превышает площадь поверхности графитовых фрагментов. Данный факт определяет характер процесса выщелачивания основных объемно распределенных долгоживущих радионуклидов, как приближенный к «объемному». При этом вклад открытых пор в интенсивность процесса выщелачивания будет доминировать по сравнению с вкладом внешней поверхности фрагментов.

Принимая, что весь объем открытых пор (или значительная его часть) в образце заполнен выщелачивающим раствором и $F_S \gg F_0$, выражение (3) можно записать в виде:

$$R_{\text{eff}n}^i = \frac{a_n^i}{A^i F_S t_n} \quad (4)$$

В случае если поры, доступные для заполнения раствором, заполнены выщелачивающим раствором в объеме образца, параметр R_{eff} не будет зависеть от его геометрии и будет определять реальную устойчивость к выщелачиванию содержащихся в облученном графите ¹⁴C и ³⁶Cl, с учетом:

- особенностей пространственного распределения радионуклидов в структуре графита;
- прочности фиксации радионуклидов (их соединений) в графите и их способности образовывать водорастворимые формы.

Если рассматривать пористую структуру графита как сеть сообщающихся между собой каналов с

круглым поперечным сечением, то площадь их поверхности можно оценить, используя выражение:

$$F_S = \frac{2\nu V}{r}, \quad (4.1)$$

где ν – объемная доля открытых пор в графите; V – объем образца, см³; r – средний радиус поперечного сечения открытых пор, см.

В случае если поры, доступные для заполнения раствором, в равной степени заполнены раствором по всему объему образца, выражение (4) можно записать в виде:

$$R_{\text{eff}n}^i = \frac{a_n^i}{A^i k V t_n} = \frac{a_n^i \rho}{A^i k m t_n}, \quad (5)$$

где ρ – плотность графита, г/см³; m – масса образца. Используя выражение (4.1), коэффициент k представляется в виде:

$$k = \frac{2\nu}{r}, \quad (5.1)$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от объемной доли пор и функции распределения по диаметру (или среднего диаметра) доступных для контактного раствора пор, см⁻¹; ν – объемная доля открытых пор в графите; r – средний радиус поперечного сечения открытых пор, см.

Выражение (5) можно также записать в следующем виде:

$$R_{\text{eff}n}^i = \gamma_n^i \frac{\rho}{k} = \gamma_n^i \frac{\rho r}{2\nu}, \quad (6)$$

где величина γ_n^i определяется выражением:

$$\gamma_n^i = \frac{a_n^i}{A^i m t_n} = \frac{a_n^i}{A^i \rho V t_n}, \quad (7)$$

Физический смысл величины γ_n^i – доля i -ого радионуклида, выходящего из материала образца в единицу времени в течение n -ого периода выщелачивания, сут⁻¹. Или 100 γ_n^i , %/сут.

Необходимо отметить, что выражения (4)–(6) справедливы, если соблюдаются условия: процесс заполнения контактным раствором всех доступных полостей в структуре графита (поры, межкристаллитные пространства и т. п.) прекратился, тем самым величина площади эффективной поверхности выщелачивания и интенсивность массообмена выщелачивающего раствора в объеме пор и внешнем

Таблица 1. Характеристики образцов облученного графита ГР-76 для испытаний на выщелачивание

Тип образца	Тип детали, марка графита	Форма и размеры образцов	Срок облучения	Удельная активность ^{14}C , Бк/г	Удельная активность ^{36}Cl , Бк/г
Тип 1	Графитовые втулки. ГР-76	Цилиндрическая форма: $d \sim 8$ мм, $h \sim 10$ мм, $V/F_0 \sim 0.14$	2.5 года	1.35×10^5	63
Тип 2, 3	Графитовая втулка. ГР-76	Фрагменты графитовой втулки: $d_{\text{внеш}} \sim 86$ мм, $d_{\text{внутр}} \sim 46$ мм. Тип 1: $h \sim 60$ мм, $V/F_0 \sim 0.62$. Тип 2: $h \sim 109.5$ мм, $V/F_0 \sim 0.72$.	2.5 года	$1.31 \times 10^{5*}$	83*

* Среднее значение по объему графитовой втулки для образцов типов 2 и 3.

объеме выщелачивающей среды стабилизировались; $F_S \gg F_0$; при заполнении пор раствором по всему объему образца, значение k будет являться постоянным в объеме образца (фрагмента) и не зависеть от расстояния до границы контакта «образец-раствор»; имеет место равновесие по интенсивности процессов сорбции/десорбции радионуклидов в процессе дрейфа по каналам пор к поверхности фрагмента.

Анализируя выражения (6) и (7) можно отметить, что $R_{\text{эфф}}^i$ прямо пропорционально γ_n^i , причем коэффициент пропорциональности ρ/k [выражение (6)] определяется исключительно свойствами графита и не зависит от геометрических параметров образца. Следовательно, параметр γ_n^i , также как и $R_{\text{эфф}}^i$, не зависит от геометрии образца и характеризует исследуемый материал по устойчивости к выщелачиванию ^{14}C и ^{36}Cl .



Рис. 1. Образцы облученного марки графита ГР-76 для испытаний на выщелачивание: тип 1 (слева), типы 2 и 3 (справа).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований процесса выхода долгоживущих радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl из облученного графита в процессе выщелачивания. Для проверки применимости предложенной в работе [9] модели описания механизма процесса выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl были проведены три серии экспериментов. В первой серии продолжительностью 1.5 года использованы образцы облученных однотипных графитовых деталей ПУГР с одинаковой длительностью и параметрами (поток нейтронов и температура) облучения в реакторе, но имеющие существенные различия по геометрическим характеристикам. А именно: один образец объемом в пределах 1 см^3 и два образца графитовых деталей объемом до 450 см^3 (табл. 1, рис. 1).

Испытания проводились путем выдержки образцов в контактной жидкости (дистиллированная вода) при температуре $22\text{--}25^\circ\text{C}$. В процессе выдержки периодически заменяли раствор и отбирали пробы контактной жидкости для определения содержания ^{14}C и ^{36}Cl . Результаты анализов использовались для определения R_n^i (выражение 1), γ_n^i [выражение (7)].

На рис. 2, 3 показан участок кривой зависимости изменения параметров выщелачивания R_n^i и γ_n^i в период после стабилизации процесса ($t > 50$ сут.).

Необходимо подчеркнуть (см. табл. 1), что испытанные образцы изготовлены из графита одной марки и находились в одинаковых условиях эксплуата-

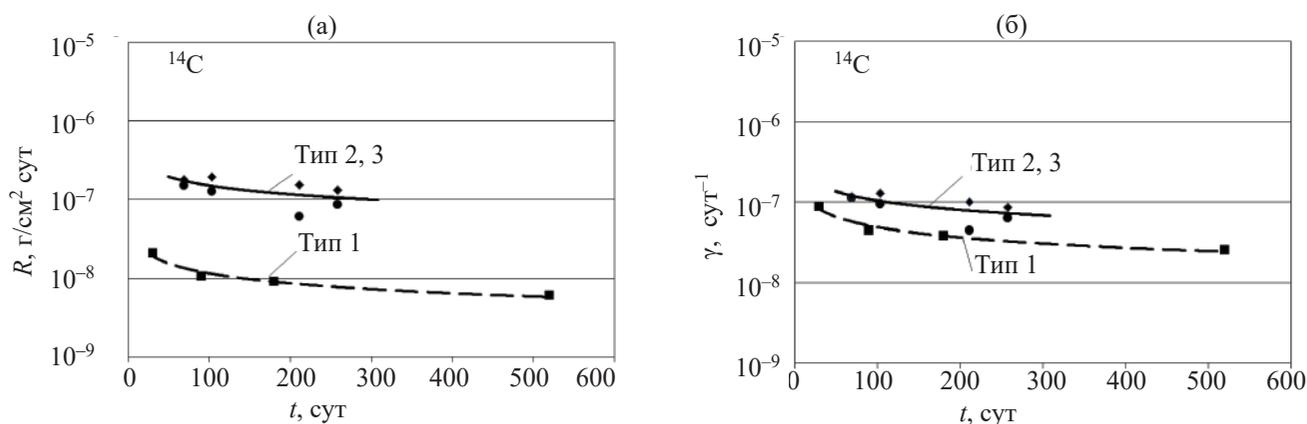


Рис. 2. Изменение показателей процесса выщелачивания ^{14}C из облученного графита ГР-76 во времени для образцов типов 1, 2 и 3: скорость выщелачивания i -ого радионуклида, R_n^i (а); доля выщелоченного i -ого радионуклида, γ_n^i (б).

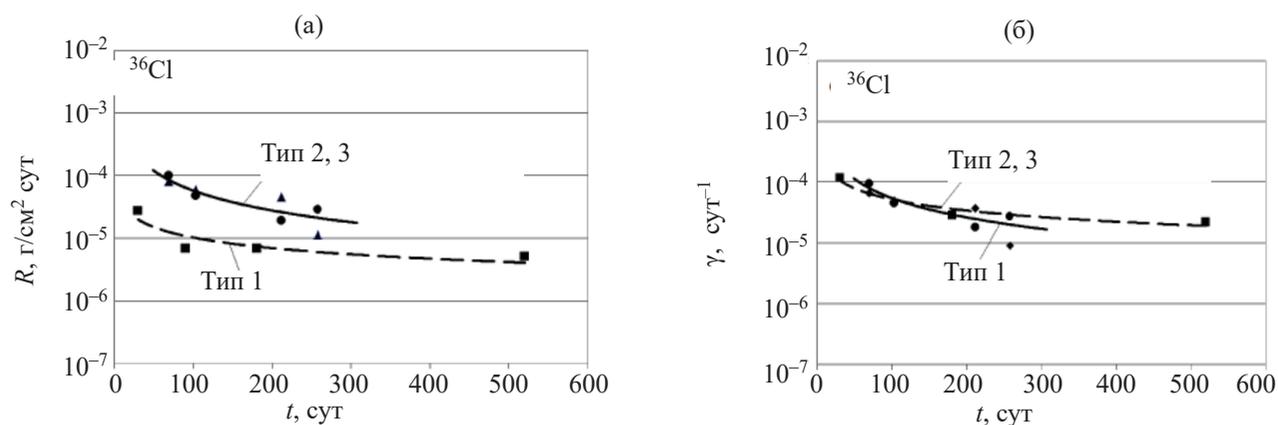


Рис. 3. Изменение показателей процесса выщелачивания ^{36}Cl из облученного графита ГР-76 во времени для образцов типов 1, 2 и 3: скорость выщелачивания i -ого радионуклида, R_n^i (а); доля выщелоченного i -ого радионуклида, γ_n^i (б).

ции в реакторе и практически не различаются между собой по содержанию ^{14}C и ^{36}Cl . Таким образом, если бы процесс выхода радионуклидов в воду был обусловлен только выщелачиванием с поверхности образца и площадь выщелачивания определялась площадью поверхности образца, то все кривые изменения $R_n^i(t)$ должны были бы совпасть. При этом доля выщелачиваемых в единицу времени ^{14}C и ^{36}Cl и кривая динамики изменения $\gamma_n^i(t)$ для крупных фрагментов (типы 2 и 3) была бы существенно ниже, чем $\gamma_n^i(t)$ для малых образцов (тип 1) за счет большей величины отношения V/F_0 (тип 2 – 0.62 см, тип 3 – 0.72 см, по сравнению с типом 1 – 0.14 см).

Однако, результаты испытаний показывают (рис. 2, 3), что, при практически одинаковых характеристиках (длительность, температура облучения, удельная активность) образцов, кривые динамики параметра $R_n^i(t)$ ^{14}C и ^{36}Cl для образцов типов 2 и 3

(крупные фрагменты втулки) выше практически на порядок по ^{14}C и в 5–7 раз по ^{36}Cl по сравнению с $R_n^i(t)$ для образцов типа 1 (малые образцы). Для образцов типов 2 и 3, не смотря на различие по длине в ~ 2 раза кривые $R_n^i(t)$ практически совпадают, поскольку для типов 2 и 3 величины отношения V/F_0 близки по значению. При этом значения γ_n^i и кривые $\gamma_n^i(t)$ практически совпадают для крупных фрагментов (типов 2 и 3) и мелких образцов (тип 1) как по ^{14}C , так и по ^{36}Cl . Таким образом, геометрическая форма и размеры исследованных образцов практически не влияют на показатель стойкости материала к выщелачиванию γ_n^i , что возможно, если материал исследованных образцов одинаковый, причем процесс выщелачивания имеет объемный, а не поверхностный характер.

Для графита такой характер выщелачивания обеспечивается развитой системой пор, доступных

для выщелачивания в объеме образца при площади выщелачивания поверхности пор существенно выше, чем геометрическая площадь поверхности образца. Поскольку сеть пористой структуры является совокупностью сообщающихся между собой каналов [9], то от размеров образца будет зависеть только время насыщения пор и время задержки выхода радионуклидов в раствор, определяемое скоростью массообмена выщелачивающего раствора.

Во второй серии экспериментов определяли выщелачивание ^{14}C и ^{36}Cl из образцов двух марок графита с различной историей облучения: два образца из графитовой втулки – марка ГР-76, время облучения 2.5 года; два образца из графитового блока – марка ГР-220, время облучения 34 года. Испытания проводили путем выдержки образцов в дистиллированной воде в течение 1.5 лет. В процессе выдержки проводилась периодическая замена и отбор проб контактной жидкости для определения содержания ^{14}C и ^{36}Cl .

Для оценки устойчивости к выщелачиванию определялся тот же показатель $R_n^i(t)$, что и в предыдущем эксперименте. Связь $R_n^i(t)$ и $\gamma_n^i(t)$ определяется выражением (8):

$$R_n^i = \gamma_n^i \frac{m}{F_0} = \gamma_n^i \rho \frac{V}{F_0}, \quad (8)$$

Поскольку геометрия образцов идентична, то в случае одинаковой стойкости к выщелачиванию для обоих типов образцов, величина R_n^i должна быть одинаковой.

Однако, результаты показали существенное различие испытанных материалов по стойкости к выщелачиванию данных изотопов (рис. 4). В силу идентичности геометрии такие же различия между кривыми динамики выщелачивания для графита обеих марок характеризуют и динамику параметра $\gamma_n^i(t)$, поскольку в данном случае для каждой из марок графита по каждому из изотопов справедливо $R_n^i/\gamma_n^i = \text{const}$ (следует из выражения 8).

Очевиден общий характер зависимостей выщелачивания для ^{14}C и ^{36}Cl . В начальный период ($t < 50\text{--}150$ сут.) взаимодействия в контактном растворе наблюдается резкий спад скорости выщелачивания (в $10^2\text{--}10^3$ раз).

В дальнейшем, тенденция к снижению интенсивности выщелачивания сохраняется, но темп ее

существенно замедляется. Это можно объяснить тем, что в течение начального периода выдержки процесс заполнения контактными растворами всех доступных полостей в структуре графита (поры, межкристаллитные пространства и т.п.) прекратился, тем самым величина площади эффективной поверхности выщелачивания стабилизировалась, наступило равновесие по интенсивности процессов сорбции/десорбции радионуклидов в процессе дрейфа по каналам пор к поверхности фрагмента. В дальнейшем интенсивность процесса определяется:

- прочностью фиксации радионуклидов (их физико-химических форм) в приповерхностных слоях по всей площади эффективной поверхности контакта с раствором;
- скоростью массообмена контактного раствора, находящегося в структурных полостях в объеме графита с раствором над поверхностью образца.

Результаты экспериментов (рис. 4) показывают различие по интенсивности выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl между втулочным (ГР-76) и блочным (ГР-220) графитом. По отношению к обоим радионуклидам наиболее стоек к выщелачиванию графит ГР-220. Параметр скорости выщелачивания ниже по сравнению с ГР-76 в $\sim 10\text{--}15$ раз по ^{14}C и в $\sim 3\text{--}5$ раз по ^{36}Cl . Данный факт невозможно объяснить различием в эффективной поверхности выщелачивания, определяемой, преимущественно, площадью поверхности открытых пор. Согласно данным, полученным при исследованиях характеристик пористости данных марок графита (в том числе облученного) [9], доли объема открытых пор для данных марок облученного графита могут различаться на величину в пределах 20%, а средние радиусы проходного сечения пор практически не имеют статистически значимых отличий).

Наиболее вероятно, вышеуказанные различия (рис. 4) объясняются:

- различиями прочности фиксации радионуклидов во втулочном и блочном графите, определяемыми различиями по температуре облучения;
- особенностями, связанными с механизмами образования, фиксации и пространственного распределения в графите указанных нуклидов [10–16].

Таблица 2. Характеристики образцов облученного графита в виде графитовой крошки для испытаний на выщелачивание

Тип образца	Тип детали, марка графита	Вид, масса образца, г	Длительность и температура облучения	Удельная активность ^{14}C , Бк/г	Удельная активность ^{36}Cl , Бк/г
Тип 4	Графитовые блоки ЛАЭС. Марка ГР-280.	Навески измельченного графита, 0,95 г	(40 лет, 300–700°C)*	7×10^5	5×10^2

* Приведен диапазон температуры всего объема блоков графитовой кладки РБМК в области активной зоны, длительность облучения принята равной сроку эксплуатации реактора до момента затаривания контейнера.

Температура облучения блоков, из которых были отобраны образцы, превышала температуру облучения втулок на 200–300°C. Благодаря более высокой температуре облучения, в блочном графите порог энергии связи (и, соответственно, прочность фиксации в графите) радионуклида ^{14}C (или его соединений), образующегося из продувочного азота и фиксируемого в приповерхностных слоях пористой структуры, более высокий, чем во втулочном. Это предположение также в некоторой степени объясняет факт отсутствия пропорциональности между ^{14}C и ^{36}Cl по скорости выщелачивания для втулочного и блочного графита. Различие составляет ~10–15 раз по ^{14}C , а по ^{36}Cl ~3–5 раз. Более низкие различия по скорости выщелачивания ^{36}Cl объясняются тем, что, ^{36}Cl образуется из атомов ^{35}Cl , содержащихся в локальных структурных образованиях графита изначально, а не фиксируется в структуре графита по всей площади поверхности открытых пор в ходе эксплуатации реактора (что характерно для существенной доли ^{14}C). При этом накопление,

распределение и фиксация в графите ^{36}Cl в большей степени определяется:

- либо исходным распределением примесных материнских атомов в виде локальных образований, сформировавшихся при технологическом процессе производства графитовых блоков;
- либо протеканием каких-либо более сложных процессов, способствующих формированию локальных областей скопления атомов ^{36}Cl в процессе эксплуатации реактора.

Еще одна возможная причина, по которой могут наблюдаться различия по скорости выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl между данными марками графита, заключается в том, что при более низких температурах облучения данные радионуклиды могут находиться в физико-химических формах, которые наиболее интенсивно образуют водорастворимые формы при контакте с водной средой. При более высоких температурах облучения данные формы могут не образовываться, разлагаться или переходить в более стойкие формы.

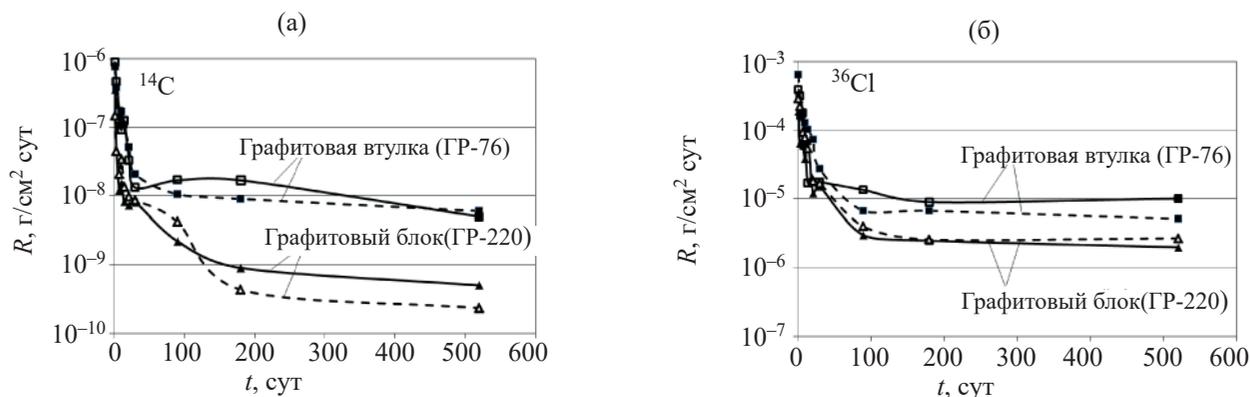


Рис. 4. Динамика скорости выщелачивания ^{14}C (а) и ^{36}Cl (б) из идентичных по геометрии образцов графитовой втулки (2 образца) и графитового блока (2 образца), изготовленных из разных марок графита (ГР-76 и ГР-220).

Таблица 3. Значения доли ^{14}C и ^{36}Cl , выходящего из материала образца в единицу времени (γ) и эффективной скорости их выщелачивания R_{eff} на момент после периода выдержки ~ 1.5 года в выщелачивающей среде (дистиллированная вода)

№ п/п	Марка графита	$\gamma(^{14}\text{C}), \text{сут}^{-1}$	$\gamma(^{36}\text{Cl}), \text{сут}^{-1}$	$R_{\text{eff}}(^{14}\text{C}), \text{г/см}^2 \cdot \text{сут}$	$R_{\text{eff}}(^{36}\text{Cl}), \text{г/см}^2 \cdot \text{сут}$
1	ГР-76	2×10^{-8}	3×10^{-5}	1.7×10^{-10}	2.6×10^{-7}
2	ГР-220	2×10^{-9}	9×10^{-6}	1.7×10^{-11}	7.8×10^{-8}
3	ГР-280	4×10^{-9}	5×10^{-6}	$3.5 \times 10^{-11*}$	$4.4 \times 10^{-8*}$

* характеристики пористости для облученного графита ГР-280 приняты такие же, как и для облученного графита ГР-220.

В третьей серии экспериментов были также проведены опыты по выщелачиванию ^{14}C и ^{36}Cl из графитовых РАО, находящихся в виде графитовой крошки (марка графита ГР-280), отобранной из контейнера, размещенного на площадке Ленинградской АЭС. Такой вид отходов образуется на энергоблоках с реакторами типа РБМК-1000, в связи с использованием механической обработки графитовых блоков при проведении работ по продлению срока эксплуатации графитовых кладок. Графитовая крошка, наиболее вероятно, представляет собой смесь материала из разных графитовых блоков, состав сформирован многократным перемешиванием, происходившем на этапах резки, удаления крошки из кладки, транспортировки, затаривания в контейнер.

Испытания по выщелачиванию образцов проведены с двумя образцами графитовых РАО, находящихся в виде крошки, массой по 0.95 г (табл. 2).

В связи с неопределенностью оценки площади эффективной поверхности выщелачивания, в ходе испытаний определялась динамика доли выщелачивания радионуклида в единицу времени $\gamma_n^i(t)$ [выражение (7)]. На рис. 5 показана зависимость изменения параметра выщелачивания γ_n^i ^{14}C и ^{36}Cl во времени для образцов блочного графита измельченного (ГР-280 ЛАЭС) и, для сравнения, для цельных образцов блочного графита (ГР-220).

Различия между кривыми зависимости $\gamma_n^i(t)$ (рис. 5) незначительны между образцами данных марок, что характерно как для ^{14}C , так и ^{36}Cl . Образцы графита исследованных марок близки по технологии получения, структурным характеристикам и физико-механическим свойствам, изотопному составу и удельной активности, а также условиям и длительности облучения. Тем не менее, для измельченного графита суммарная площадь поверхности частиц должна быть существенно

выше, чем площадь поверхности ненарушенного образца при условии сопоставимых значений масс (как в случае проведенного эксперимента ~ 0.95 и ~ 0.85 г, соответственно).

В данном случае незначительные различия по величине значения $\gamma_n^i(t)$ для цельных и измельченных образцов, могут объясняться тем, что в случае измельчения графита (до размеров частиц, характерных для режимов механической обработки применяемым на ЛАЭС оборудованием) условие $F_S \gg F_0$ также остается справедливым. Только в этом случае дробление графитовых РАО (рис. 5), не приводит к существенному изменению эффективной поверхности выщелачивания и, соответственно, $R_{\text{eff}}^i(t)$ и $\gamma_n^i(t)$.

Таким образом, наиболее вероятно, что в данном случае условие $F_S \gg F_0$ соблюдается даже в случае дробления графита. Кроме того, дробление приводит к разрушению материала преимущественно по поверхностям (границам) структурных полостей (поры, границы кристаллитов), которые в ненарушенном образце были также доступны для контакта с раствором, как и в дробленном.

Рекомендации по выполнению прогнозных оценок выхода долгоживущих радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl за счет процессов выщелачивания при захоронении графитовых РАО. Резюмируя совокупность результатов исследования пористой структуры графитовых образцов отечественных марок [9] и результатов настоящих исследований по определению стойкости к выщелачиванию радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl (рис. 2–5) можно в явном виде оценить эффективную скорость их выщелачивания R_{eff}^i [выражение (6)]. Результаты оценки данного параметра на момент после периода выдержки ~ 1.5 года в выщелачивающей среде (дистиллированная вода) представлены в табл. 3.

Таблица 4. Значения скорости выщелачивания R ^{14}C и ^{36}Cl (нормированные на единицу площади поверхности графитовых фрагментов) на момент после периода выдержки ~ 1.5 года в выщелачивающей среде (дистиллированная вода) для малых образцов графита ГР-76 и ГР-220 и значения R , пересчитанные на геометрию «графитовая втулка» и «графитовый блок»

№ п/п	Марка графита	Геометрия «малый образец» ($\sim 1 \text{ см}^3$)		Геометрия реальной графитовой детали	
		$R(^{14}\text{C}),$ г/см $^2 \cdot$ сут	$R(^{36}\text{Cl}),$ г/см $^2 \cdot$ сут	$R(^{14}\text{C}),$ г/см $^2 \cdot$ сут	$R(^{36}\text{Cl}),$ г/см $^2 \cdot$ сут
1	ГР-76 (втулка)	6×10^{-9}	8×10^{-6}	2.7×10^{-8}	3.6×10^{-5}
2	ГР-220 (блок)	6×10^{-10}	3×10^{-6}	9×10^{-9}	4.5×10^{-5}

В случае цельных фрагментов графитовых кладок (блоки, втулки и т.п.) для практического применения при расчетах миграции ^{14}C и ^{36}Cl можно также использовать и «классический» параметр скорости выщелачивания, нормированной на единицу площади поверхности – R (выражение 1). Но в данном случае следует учитывать, что использование в расчетах значений R , полученных на малых образцах ($\sim 1 \text{ см}^3$), для реальных крупных фрагментов РАО (блоки, втулки) будет некорректно. В данном случае необходим пересчет с учетом геометрии реальных фрагментов (выражение 8). В табл. 4 приведены значения R , полученные экспериментально на малых образцах (рис. 4) для графита ГР-76 и ГР-220 и значения R , пересчитанные на геометрию «графитовая втулка» и «графитовый блок» (в качестве примера выбрана геометрия графитовых деталей ПУГР).

С практической точки зрения, использование параметра доли ^{14}C и ^{36}Cl , выходящего из материала графитовых РАО в единицу времени (γ), при прогнозных оценках миграции радионуклидов в качестве параметра, характеризующего скорость выщелачивания, предпочтительнее, поскольку позволяет (в отличие от использования параметра эффективной скорости выщелачивания – R_{eff}) не проводить трудоемких исследований пористой структуры образцов графита (объемная доля пор, функция распределения пор по диаметру) в ходе испытаний на выщелачивание. При этом использование γ , наиболее удобно для оценки динамики выхода радионуклида в процессе выщелачивания при проведении прогнозных расчетов миграции радионуклидов в процессе обоснования захоронения любых масс графитовых РАО, независимо от геометрической конфигурации их фрагментов (в

отличие от использования «классического» параметра скорости выщелачивания, нормированной на единицу площади поверхности – R).

В данном случае интенсивность выхода радионуклида из всей массы захораниваемых графитовых РАО (или массы, находящейся до уровня заполнения выщелачивающей средой) будет определяться выражением:

$$a_{\Sigma}^i(t) = \gamma^i(t) M A^i = \gamma^i(t) A_{\Sigma}^i, \quad (9)$$

где $a_{\Sigma}^i(t)$ – активность i -ого радионуклида, выходящего при выщелачивании в единицу времени из всей массы графита (или массы, находящейся до уровня заполнения выщелачивающей средой) в момент времени t ; Бк/сут; $\gamma^i(t)$ – доля i -ого радионуклида, выходящего при выщелачивании радионуклида в единицу времени из всей массы графита (или массы, находящейся до уровня заполнения выщелачивающей средой) в момент времени t , сут $^{-1}$; A^i – средняя удельная активность i -ого радионуклида в графите, Бк/г; M – суммарная мас-

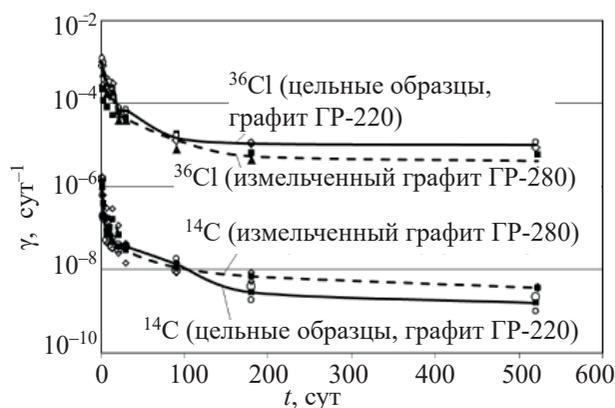


Рис. 5. Зависимость изменения параметра выщелачивания γ_n^i ^{14}C и ^{36}Cl из образцов облученного блочного графита.

са захораниваемых графитовых РАО (или масса, находящаяся до уровня заполнения выщелачивающей средой), г; A_{Σ}^i – суммарная активность i -ого радионуклида во всей массе захораниваемых графитовых РАО (или массе, находящейся до уровня заполнения выщелачивающей средой), Бк.

Следует подчеркнуть, что выражение (9) справедливо в период после стабилизации процесса выщелачивания, то есть:

– процесс заполнения выщелачивающей средой всех доступных полостей в структуре графита всей массы (или до определенного уровня) графитовых РАО (пространство между отдельными фрагментами, поры, межкристаллитные пространства и т.п.) прекратился, тем самым величина площади эффективной поверхности выщелачивания стабилизировалась;

– имеет место равновесие по интенсивности процессов сорбции/десорбции радионуклидов в процессе их дрейфа по направлению к границе внешней поверхности зоны размещения графитовых РАО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурные особенности графитовых РАО и условия эксплуатации УГР в значительной степени определяют прочность фиксации и эффективную площадь возможного контакта с выщелачивающей средой присутствующих в облученном графите мобильных долгоживущих радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl .

В ходе исследований определено, что практически весь объем открытой пористости в графите исследованных марок доступен для насыщения водой при выдержке. При этом открытые поры во всем объеме графита представляет собой развитую трехмерную сеть сообщающихся между собой каналов. Площадь поверхности открытых пор для графита исследованных марок даже в случае малых объемов графита существенно (более чем на 2 порядка) превышает площадь поверхности графитовых фрагментов. Данные особенности определяют характер процесса выщелачивания основных объемно распределенных долгоживущих радионуклидов, как приближенный к «объемному». С учетом влияния этих факторов предложено описание механизма процесса выщелачивания.

Предложены также параметры, численно характеризующие графитовые РАО по стойкости к выщелачиванию и не зависящие от геометрических форм отдельных фрагментов (образцов). А именно: γ_n^i – доля i -ого радионуклида, выходящего из материала образца в единицу времени в течение n -ого периода выщелачивания, сут $^{-1}$; $R_{\text{эфф}n}^i$ – эффективная скорость выщелачивания i -ого радионуклида в течение n -ого периода выщелачивания (скорость выщелачивания, отнесенная к эффективной (учитывающей площадь поверхности открытых пор) поверхности выщелачивания), г/см 2 ·сут.

Данные параметры можно рекомендовать для использования при выполнении прогнозных расчетов длительной динамики выхода радионуклидов в процессе выщелачивания из графитовых РАО различных типов в различном количестве в условиях любого проектируемого варианта длительного хранения/захоронения.

Результаты экспериментальных исследований на образцах реального облученного графита кладок уран-графитовых реакторов свидетельствуют в пользу корректности предложенного описания механизма процесса выщелачивания радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl и введения данных параметров. В ходе экспериментальных исследований определены основные параметры, характеризующие стойкость к выщелачиванию и динамику процесса выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl в течение периода до 1.5 лет для основных марок графита, используемых в РФ. Показано влияние геометрического фактора, связанное с объемным характером процесса выщелачивания, обусловленным пористой структурой графита. Экспериментально определены различия по стойкости к выщелачиванию данных радионуклидов для графитовых деталей, облучавшихся в различных условиях. Причина данных различий, наиболее вероятно, связана с температурой облучения, обуславливающей особенности фиксации изотопов ^{14}C и ^{36}Cl и их форм в графите при облучении.

Необходимо также отметить, что на практике при прогнозных оценках миграции ^{14}C и ^{36}Cl для графитовых РАО в форме цельных изделий (блоки, втулки и т.п.) или их фрагментов возможно также использование и «традиционного» параметра скорости выщелачивания R [выражение (1)], нормированной на единицу площади поверхности гра-

фитового фрагмента. При этом следует учитывать, что данный параметр в силу «объемного» характера процесса выщелачивания зависит от геометрии конкретного графитового фрагмента (изделия) и при его определении для геометрии реальных графитовых РАО необходимо проводить пересчет значений R , полученных для образцов, испытываемых на выщелачивание [выражение (8)].

С практической точки зрения при прогнозных оценках миграции ^{14}C и ^{36}Cl для графитовых РАО, находящихся в любой форме (цельные фрагменты, изделия, графитовая крошка) более рационально использование γ в качестве параметра, характеризующего стойкость к выщелачиванию графита по ^{14}C и ^{36}Cl . Это обусловлено тем, что его использование позволяет (в отличие от R_{eff}) не проводить трудоемких исследований пористой структуры образцов графита (объемная доля пор, функция распределения пор по диаметру) в ходе испытаний на выщелачивание. Кроме того, использование данного параметра позволяет при расчетах не учитывать геометрические характеристики фрагментов захраняемых графитовых РАО (выражение 9).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Измерения активности радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl в образцах выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Работа частично поддержана Программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 14П.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дорофеев А.Н., Комаров Е.А., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Мартынов К.В., Линге И.И., Иванов А.Ю., Уткин С.С., Павлюк А.О., Котляревский С.Г.* // Радиоакт. отходы. 2019. № 2 (7). С. 18–30. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2019-2-18-30>
2. IAEA TECDOC Draft «Processing of Irradiated Graphite to meet Acceptance Criteria for Waste Disposal. Results of a coordinated research project» // IAEA, Vienna, 2015.
3. *Pavliuk A., Bepal E., Kotlyarevskiy S.* // ECED 2017 Conference Guide and Book of Abstracts Eastern and Central European Decommissioning. June 20th–22th 2017, Trnava, Slovakia.
4. *Tsyganov A.A., Komarov E.A., Kotlyarevskiy S.G., Pavliuk A.O.* // Bull. Tomsk Polytech. Univ. 2007. N 2. P. 88–92.
5. *Wickham A., Steinmetz H.-J., O'Sullivan P., Ojovan M.I.* // J. Environ. Radioact. 2017. Vol. 171. P. 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.01.022>
6. *Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В.*, и др. Радиоактивный реакторный графит, М.: Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 2015.
7. ГОСТ 29114-91 «Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания».
8. ГОСТ 52126-2003 «Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания».
9. *Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Кан Р.И., Волкова А.Г., Золотов Д.А., Пахневич А.В., Захарова Е.В., Ширяев А.А.* // Радиохимия, 2020. Т. 62, № 6. С. 526–535.
10. *Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Беспала Е.В., Волкова А.Г., Захарова Е.В.* // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328, № 8. С. 24–32.
11. *Беспала Е.В., Павлюк А.О., Загуменнов В.С., Котляревский С.Г.* // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2017. № 4. С. 116–126. <https://doi.org/10.26583/npe.2017.4.11>
12. *Ширяев А.А., Волкова А.Г., Захарова Е.В.*, и др. // Радиохимия, 2018. Т. 60, № 6. С. 564–570. <https://doi.org/10.1134/S0033831118060151>
13. *Vukovic F., Leyssale J.-M., Aurel P., and Marks N.A.* // Phys. Rev. Appl., 2018. Vol. 10, N 6. ID 064040. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.064040>
14. *Gurovich B.A., Prikhodko K.E.* // Radiat. Effects Defects Solidss, 2001. Vol. 154, N 1. P. 39–60. <https://doi.org/10.1080/10420150108214042>
15. *Беспала Е.В., Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Новоселов И.Ю.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2020. № 2. С. 1–9.
16. *Похитонов Ю.А.* // Радиохимия, 2020. Т. 62, № 3. С. 183–194.

ПОСЛЕРЕАКТОРНЫЕ РАДИОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА РЕАКТОРА ВВЭР-440

© 2021 г. В. Н. Момотов*, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, В. Н. Куприянов

*Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9
* e-mail: momotov@niiar.ru*

Получена 19.11.2019, после доработки 20.12.2019, принята к публикации 25.12.2019

Приведены данные разрушающих радиохимических исследований изотопного состава, массового содержания и величин выгорания 12 образцов ядерного топлива, облученных в реакторе ВВЭР-440. На основании полученных экспериментальных данных определены корреляционные зависимости массового содержания нуклидов от глубины выгорания топлива. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с результатами других исследователей.

Ключевые слова: облученное ядерное топливо, ВВЭР-440, радиохимический анализ, кредит выгорания, хроматографическое разделение элементов, изотопный состав, массовое содержание нуклидов, монитор выгорания, величина выгорания ОЯТ, масс-спектрометрия, альфа-, гамма-спектрометрия.

DOI: 10.31857/S003383112102009X

ВВЕДЕНИЕ

Одной из существенных статей затрат современной ядерной энергетики является обращение с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) [1]. В настоящее время при анализе и обосновании ядерной безопасности систем обращения с ОЯТ содержание делящихся материалов в облученном ядерном топливе приравнивается к их содержанию в необлученном образце топлива [2]. В результате такого подхода расчетное значение реактивности системы получается завышенным, что в свою очередь приводит к сокращению количества тепловыделяющих сборок (ТВС), размещенных в хранилищах.

Для уменьшения консерватизма при обосновании безопасного размещения ОЯТ в хранилищах и транспортных контейнерах был предложен подход, учитывающий изменение нуклидного состава топлива в процессе выгорания, получивший название «кредит выгорания» [3–9].

Расчет нуклидного состава ОЯТ является довольно сложной задачей, при решении которой необходимо для каждой облученной сборки коррек-

тно учесть влияние множества параметров, таких как время облучения, положение ТВС в активной зоне, движение стержней управления защитой (СУЗ) в течение топливной кампании, время выдержки топлива после облучения и др. Для подтверждения правильности используемых методик расчета, определения систематических и статистических погрешностей необходимо проведение верификации расчетных методик и программных средств путем сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными при проведении разрушающего радиохимического анализа ОЯТ.

Целью данной работы является получение экспериментальных данных по изотопному составу, массовому содержанию нуклидов и глубине выгорания ядерного топлива, облученного в реакторе ВВЭР-440, необходимых для верификации расчетных кодов, применяемых при обосновании безопасного размещения ОЯТ в хранилищах и транспортных контейнерах, разработке и модификации экспрессных неразрушающих методов контроля выгорания.

Таблица 1. Характеристики образцов, вырезанных из ТВЭЛов

Номер твэла	Номер образца	Выгорание по результатам гамма-сканирования, МВт·сут/кг $U_{исх}$	Координата от нижнего конца топливного сердечника, мм	
			нижняя точка	верхняя точка
61	53	59.3	825	836.5
	189	53.9	314	326
	13	46.2	185	197
	76	39.4	108	120
	124	31.9	43	55
62	165	39.4	107	118
	81	31.6	44	56
	718	57.6	549	561
96	98	53.8	355	366
	63	46.5	196	207
	169	39.2	109	120
	5	33.5	66	77

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиохимическому анализу подверглась тепло-выделяющая сборка, содержащая урановое оксидное топливо с начальным обогащением по ^{235}U 4.4%, отработавшая в течение шести топливных циклов на третьем блоке Кольской АЭС.

Для определения изотопного состава и массового содержания нуклидов из трех твэлов вырезано 12 образцов. Величина выгорания топлива в анализируемых образцах предварительно определена методом гамма-сканирования по накоплению нуклида ^{137}Cs . Координаты отбора образцов по длине твэлов определены с погрешностью ± 1 мм. Характеристики образцов, взятых для проведения разрушающего радиохимического анализа, представлены в табл. 1.

Радиохимические исследования образцов облученного топлива проводили по схеме, подробно описанной в работах [10–13].

Взвешивание образца проводили в соответствии со следующим алгоритмом. Вначале взвешивали пенал с образцом топлива (m_1). После выгрузки образца из пенала определяли массу пустого пенала (m_2). По завершении растворения топлива оболочку твэла извлекали, промывали, высушивали и взвешивали (m_3). Массу топлива в образце (m) находили по разности $m = m_1 - (m_2 + m_3)$. Определение массы пенала с образцом и пустого пенала проводили на весах, установленных внутри защитной камеры, с погрешностью взвешивания ± 0.01 г. Определение

массы оболочки проводили на весах AX 205 (Mettler Toledo) с погрешностью взвешивания ± 0.25 мг.

Растворение образца ОЯТ проводили в 8 моль·л⁻¹ HNO_3 при нагревании. Из исходного раствора отбирали аликвоту, разбавляли ее в 100 раз, получая рабочий раствор.

Проводили выделение фракций U, Pu, Am, Cm, Cs и суммы редкоземельных элементов ($\Sigma\text{PЗЭ}$) из аликвоты рабочего раствора анионообменным методом на колонке, заполненной анионитом Dowex 1×8 [10, 13]. Полученные фракции U и Pu упаривали досуха, измеряли их изотопный состав масс-спектрометрическим методом.

На второй стадии проводили разделение Cs и Am–Cm– $\Sigma\text{PЗЭ}$ на колонке с сорбентом на основе Д2ЭГФК [14]. Фракцию Cs и половину объема фракции Am–Cm– $\Sigma\text{PЗЭ}$ упаривали до влажных солей и проводили измерения изотопного состава Cs, Am, Cm и Nd.

На третьей стадии вторую половину фракции Am–Cm– $\Sigma\text{PЗЭ}$ упаривали до влажных солей, растворяли в 0.05 моль·л⁻¹ HNO_3 и проводили разделение Sm, Eu, Gd на колонке с катионитом Dowex 50×8. Фракции Sm, Eu, Gd упаривали до влажных солей и передавали на масс-спектрометрические измерения изотопного состава [12].

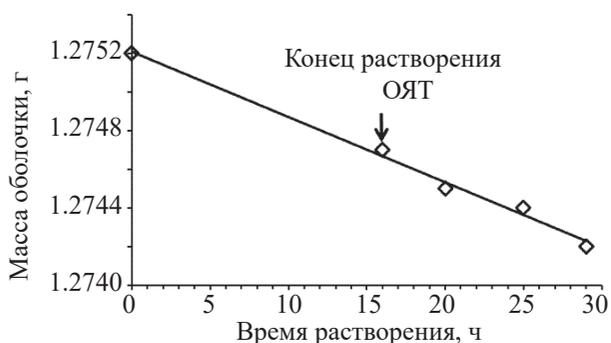
Количественное определение содержания U, Pu, Nd, Eu, Sm, Gd проводили, повторяя процедуру их выделения в присутствии комплексной метки мето-

Таблица 2. Результаты взвешивания образцов топлива

Номер образца	Масса пенила с образцом (m_1), г	Масса пустого пенила (m_2), г	Масса оболочки (m_3), г	Масса топлива (m), г
53	76.41	70.47	1.2649	4.6751
189	73.97	68.22	1.3082	4.4418
13	76.41	70.45	1.2919	4.6681
76	75.17	69.28	1.2752	4.6148
124	75.07	69.02	1.2826	4.7674
165	75.86	70.02	1.3120	4.5280
81	71.95	66.22	1.3035	4.4265
718	72.37	66.2	1.2999	4.8701
98	75.57	69.77	1.3128	4.4872
63	73.32	67.32	1.2924	4.7076
169	76.6	70.97	1.2975	4.3325
5	72.17	66.25	1.3016	4.6184

дом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием.

В состав комплексной метки входили отраслевые стандартные образцы на основе азотнокислых растворов ^{233}U , ^{242}Pu , изготовленные и аттестованные в Радиовом институте им. В. Г. Хлопина, раствор ^{146}Nd получали растворением навески $^{146}\text{Nd}_2\text{O}_3$ (АО «Изотоп») в HNO_3 марки ос.ч. Растворы Sm, Eu и Gd готовили путем растворения оксидов элементов природного изотопного состава марки х.ч. в HNO_3 марки ос.ч. Для приготовления комплексной метки использовали весовой пробоотбор, взвешивание аликвот проводили с использованием аналитических весов Mettler Toledo AX-205.

**Рис. 1.** Зависимость массы оболочки твэла от времени растворения.

При определении массовых долей ^{238}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm и ^{244}Cm использовали альфа-спектрометрию в сочетании с масс-спектрометрическими измерениями изотопного состава. Массовую долю ^{137}Cs измеряли гамма-спектрометрическим методом без химического выделения из исходного раствора ОЯТ. Содержание Np определяли спектрофотометрическим методом после его выделения из раствора ОЯТ [10, 15, 16].

Расчет глубины выгорания топлива проводили с использованием метода тяжелых атомов (МТА) и по накоплению продуктов деления (ПД). В качестве мониторов выгорания использовали накопление ^{148}Nd и суммарное накопление ^{145}Nd и ^{146}Nd [10, 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для учета влияния убыли массы оболочки твэла в процессе растворения ОЯТ на точность определения массы растворенного топлива проведен следующий эксперимент. Оболочку, оставшуюся после растворения образца № 76, подвергали дополнительному растворению с периодическим определением ее массы. Контрольное растворение оболочки твэла проводили в течение 13 ч в тех же экспериментальных условиях, что и растворение образца ОЯТ. Время растворения топлива в образце № 76 составляло 16 ч. Экстраполяцией данных по убыли массы оболочки твэла в процессе растворения на нулевое время рассчитывали исходную массу оболочки. Полученные данные представлены на рис. 1.

Видно, что масса оболочки твэла в процессе растворения линейно уменьшается, при этом расчетная убыль массы за 16 ч растворения ОЯТ составила 0.04%. Установленную величину убыли массы вводили в качестве поправки при расчете массы оболочки всех проанализированных образцов. Результаты взвешивания образцов с учетом поправочного коэффициента приведены в табл. 2.

Результаты определения изотопного состава и массового содержания нуклидов в образцах ОЯТ представлены в табл. 3–16, величина выгорания топлива представлена в табл. 17. В скобках указаны значения суммарной абсолютной погрешности в единицах последнего разряда результата для доверительной вероятности 0.95. Полученные, при про-

Таблица 3. Изотопный состав урана (мас%)

Номер образца	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
53	0.030(7)	0.61(1)	0.75(2)	98.61(3)
189	0.020(2)	0.75(2)	0.70(3)	98.53(4)
13	0.020(7)	1.08(1)	0.67(2)	98.23(3)
76	0.050(2)	1.36(2)	0.72(3)	97.87(4)
124	0.020(7)	1.73(3)	0.55(2)	97.70(4)
165	0.030(5)	1.47(2)	0.61(1)	97.89(3)
81	0.030(6)	1.76(3)	0.57(2)	97.64(4)
718	0.030(5)	0.65(2)	0.73(1)	98.59(3)
98	0.030(10)	0.72(4)	0.72(2)	98.53(5)
63	0.030(4)	1.14(2)	0.67(2)	98.16(4)
169	0.020(6)	1.35(4)	0.63(2)	98.00(5)
5	0.020(7)	1.64(2)	0.57(1)	97.77(3)

Таблица 4. Массовое содержание изотопов урана (кг/т $U_{\text{исх}}$)

Номер образца	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
53	0.30(3)	5.70(11)	6.70(33)	919.1 (9)
189	0.19(2)	7.01(6)	6.54(19)	921.0(9)
13	0.19(2)	10.18(11)	6.31(19)	925.6(10)
76	0.50(5)	12.92(26)	6.80 (34)	930.2(9)
124	0.27(2)	16.59(33)	5.30(27)	936.7(9)
165	0.29(2)	14.00(13)	5.81(17)	932.5(11)
81	0.30(3)	16.90(34)	5.50(28)	937.3(9)
718	0.30(3)	6.10(12)	6.80(34)	920.5(9)
98	0.28(3)	6.74(7)	6.74(20)	922.6(9)
63	0.28(3)	10.81(9)	6.30(19)	927.2(10)
169	0.19(2)	12.86(14)	6.00(18)	933.2(11)
5	0.25(2)	15.69(31)	5.50(27)	934.5(9)

Таблица 5. Изотопный состав плутония (мас%)

Номер образца	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
53	4.79(9)	49.22(9)	25.59(9)	10.78(8)	9.62(7)
189	4.37(2)	52.54(2)	24.74(2)	10.13(2)	8.22(1)
13	3.76(9)	54.50(9)	24.83(9)	10.44(8)	6.47(7)
76	2.71(2)	59.94(2)	22.81(2)	9.70(2)	4.84(1)
124	1.78(7)	64.59(7)	21.94(7)	8.33(4)	3.36(3)
165	2.29(6)	61.30(6)	22.49(5)	9.31(6)	4.61(5)
81	1.63(4)	65.20(7)	21.58(7)	8.35(5)	3.23(3)
718	5.01(7)	49.92(11)	25.25(11)	10.65(10)	9.17(7)
98	4.29(8)	54.53(8)	23.57(8)	9.72(5)	7.89(7)
63	4.07(7)	53.24(11)	26.18(11)	9.49(10)	7.02(7)
169	2.74(8)	60.60(8)	22.56(8)	9.32(6)	4.48(4)
5	2.16(7)	63.80(7)	21.68(6)	8.68(6)	3.68(2)

Таблица 6. Массовое содержание изотопов плутония (кг/т $U_{\text{исх}}$)

Номер образца	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
53	0.601(60)	6.177(31)	3.212(16)	1.353(7)	1.210(6)
189	0.516(38)	6.200(30)	2.919(14)	1.195(6)	0.971(5)
13	0.404(35)	5.850(28)	2.665(13)	1.121(6)	0.694(4)
76	0.277(28)	6.126(30)	2.331(12)	0.991(5)	0.495(2)
124	0.146(15)	5.303(26)	1.801(9)	0.684(3)	0.276(1)
165	0.215(15)	5.744(27)	2.107(11)	0.872(4)	0.432(2)
81	0.136(14)	5.444(27)	1.802(9)	0.697(4)	0.269(1)
718	0.601(60)	5.990(30)	3.030(15)	1.278(6)	1.100(6)
98	0.485(45)	6.170(31)	2.667(12)	1.100(5)	0.893(5)
63	0.455(42)	5.950(30)	2.926(15)	1.060(5)	0.785(4)
169	0.246(16)	5.448(27)	2.028(9)	0.838(4)	0.403(2)
5	0.197(20)	5.819(30)	1.977(10)	0.792(4)	0.336(2)

Таблица 7. Изотопный состав америция и кюрия (мас%)

Номер образца	²⁴⁴ Cm	²⁴⁵ Cm	²⁴⁶ Cm	²⁴¹ Am	^{242m} Am	²⁴³ Am
53	88.2(4)	9.9(3)	1.9(2)	67.7(3)	0.28(1)	32.0(3)
189	89(1)	9(1)	2.0(5)	73(2)	0.30(4)	26.7(15)
13	90(6)	8(2)	2(6)	79.7(6)	0.50(4)	19.8(3)
76	92.0(9)	7.5(9)	0.5(4)	84.3(9)	0.5(4)	15.3(9)
124	93.7(9)	5.9(7)	0.39(5)	89.9(2)	0.45(3)	9.66(17)
165	92.0(6)	7.5(5)	0.5(3)	85.5(3)	0.60(11)	13.9(3)
81	92.6(9)	6.9(7)	0.49(4)	89.9(4)	0.46(6)	9.6(4)
718	88.3(5)	9.9(4)	1.8(3)	69.2(2)	0.30(2)	30.46(18)
98	90.7(5)	8.8(2)	0.5(4)	72.7(4)	0.30(4)	27.0(4)
63	90.9(6)	9.0(5)	0.1(2)	78.9(3)	0.30(3)	20.8(3)
169	91.6(3)	7.7(2)	0.7(3)	85.4(3)	0.40(7)	14.2(3)
5	93.0(5)	6.5(4)	0.5(3)	88.7(2)	0.47(10)	10.81(16)

Таблица 8. Массовое содержание изотопов америция, кюрия, нептуния, гадолиния (кг/т U_{исх})

Номер образца	²⁴² Cm × 10 ⁶	²⁴⁴ Cm	²⁴⁵ Cm × 10 ³	²⁴⁶ Cm × 10 ⁴	²⁴¹ Am	^{242m} Am × 10 ²	²⁴³ Am	²³⁷ Np	¹⁵⁵ Gd
53	5.4(3)	0.188(12)	21.1(11)	40.5(20)	0.83(4)	0.34(2)	0.54(3)	1.57(8)	0.011(1)
189	8.0(4)	0.116(6)	11.7(6)	26.1(13)	0.70(3)	0.29(1)	0.30(1)	1.16(6)	0.0110(5)
13	6.2(3)	0.057(3)	5.1(3)	12.7(6)	0.58(2)	0.36(2)	0.196(8)	1.04(5)	0.0080(1)
76	7.7(4)	0.028(2)	2.3(1)	1.5(1)	0.64(3)	0.38(2)	0.140(7)	0.68(3)	0.051(5)
124	4.9(3)	0.0082(5)	0.5(1)	0.3(1)	0.40(2)	0.20(1)	0.064(3)	0.51(2)	0.0027(3)
165	5.0(3)	0.020(1)	1.6(1)	1.1(1)	0.52(2)	0.36(2)	0.096(4)	0.85(4)	0.0050(3)
81	2.50(13)	0.01(5)	0.7(1)	0.5(1)	0.45(2)	0.23(1)	0.064(3)	0.48(2)	0.0040(4)
718	9.4(5)	0.16(8)	17.9(9)	32.6(16)	0.70(4)	0.30(2)	0.35(2)	1.25(6)	0.012(1)
98	7.8(4)	0.097(5)	9.4(5)	15.3(10)	0.65(3)	0.27(2)	0.250(10)	1.14(6)	0.0104(3)
63	6.6(3)	0.065(3)	6.4(3)	17.0(10)	0.60(2)	0.23(2)	0.248(9)	1.00(5)	0.0078(1)
169	5.6(3)	0.018(1)	1.5(1)	1.4(1)	0.52(2)	0.24(2)	0.094(4)	0.86(4)	0.0056(4)
5	5.8(3)	0.011(5)	0.8(1)	0.6(1)	0.53(3)	0.28(2)	0.100(5)	0.665(3)	0.0030(3)

Таблица 9. Изотопный состав неодима (мас%)

Номер образца	¹⁴² Nd	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁸ Nd	¹⁵⁰ Nd
53	0.82(1)	16.26(16)	35.34(11)	15.09(10)	18.57(11)	9.24(13)	4.68(5)
189	0.64(1)	18.76(1)	29.69(3)	17.48(1)	19.56(1)	10.10(1)	3.77(1)
13	0.59(2)	19.07(14)	32.30(10)	15.98(9)	18.39(13)	9.37(17)	4.30(8)
76	0.51(4)	20.23(19)	32.22(15)	16.61(22)	17.20(18)	8.98(15)	4.25(10)
124	0.35(2)	21.83(11)	31.15(9)	17.08(11)	16.45(18)	8.88(6)	4.26(3)
165	0.43(1)	20.92(2)	27.94(3)	17.10(2)	19.57(2)	10.12(2)	3.92(1)
81	0.37(2)	21.89(10)	31.11(7)	17.18(8)	16.52(10)	8.83(8)	4.10(7)
718	0.54(2)	16.49(10)	35.20(8)	15.28(10)	18.58(10)	9.26(7)	4.65(6)
98	0.64(2)	18.52(2)	30.56(2)	16.60(2)	19.40(2)	10.32(2)	3.96(1)
63	0.64(1)	17.18(1)	35.33(2)	15.38(1)	17.50(1)	9.19(2)	4.78(1)
169	0.44(1)	20.50(2)	27.65(3)	17.88(2)	20.06(2)	9.81(1)	3.66(1)
5	0.41(4)	21.44(2)	31.40(3)	16.97(2)	16.73(2)	8.90(2)	4.15(3)

Таблица 10. Массовое содержание изотопов неодима (кг/т $U_{исх}$)

Номер образца	$^{142}\text{Nd} \times 10^2$	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{148}Nd	^{150}Nd
53	5.06(6)	1.202(1)	2.6123(2)	1.115(1)	1.372(1)	0.683(6)	0.346(3)
189	3.99(3)	1.170(6)	1.8520(2)	1.090(5)	1.220(6)	0.630(3)	0.235(3)
13	3.31(3)	1.068(5)	1.8098(2)	0.895(4)	1.030(5)	0.525(3)	0.241(3)
76	2.65(2)	1.052(1)	1.6756(1)	0.8637(8)	0.8944(8)	0.467(4)	0.221(3)
124	1.42(1)	0.8863(8)	1.2663(1)	0.6934(6)	0.6678(6)	0.361(4)	0.173(2)
165	1.91(1)	0.930(4)	1.2424(1)	0.760(4)	0.870(4)	0.450(2)	0.174(2)
81	1.47(1)	0.8734(8)	1.2402(1)	0.6855(6)	0.6592(6)	0.352(3)	0.163(2)
718	3.90(3)	1.191(1)	2.5431(2)	1.103(1)	1.341(1)	0.669(6)	0.336(4)
98	3.98(3)	1.150(4)	1.8982(2)	1.030(5)	1.205(6)	0.641(3)	0.246(3)
63	3.91(3)	1.050(5)	2.1606(2)	0.940(5)	1.070(5)	0.562(3)	0.292(3)
169	2.02(2)	0.940(5)	1.2683(1)	0.820(4)	0.920(5)	0.450(2)	0.168(2)
5	1.78(1)	0.9305(9)	1.3618(1)	0.7365(7)	0.726(7)	0.386(4)	0.180(2)

Таблица 11. Изотопный состав цезия (мас%)

Номер образца	^{133}Cs	^{134}Cs	^{135}Cs	^{137}Cs
53	40.59(7)	0.39(1)	19.93(7)	39.09(10)
189	41.87(7)	0.32(3)	20.90(6)	36.91(10)
13	41.14(7)	0.30(1)	21.48(7)	37.08(10)
76	41.52(7)	0.240(3)	23.09(6)	35.15(10)
124	41.39(14)	0.19(1)	24.19(15)	34.23(20)
165	41.92(6)	0.210(7)	21.42(6)	36.45(9)
81	41.58(7)	0.170(5)	24.45(8)	33.80(10)
718	40.80(10)	0.390(8)	20.02(9)	38.79(14)
98	41.95(7)	0.33(1)	20.85(6)	36.87(9)
63	41.87(10)	0.320(8)	20.93(9)	36.88(14)
169	42.40(8)	0.250(5)	20.65(8)	36.70(11)
5	41.67(8)	0.210(6)	24.01(11)	34.11(11)

Таблица 12. Массовое содержание изотопов цезия (кг/т $U_{исх}$)

Номер образца	^{133}Cs	^{134}Cs	^{135}Cs	^{137}Cs
53	1.802(18)	0.0170(2)	0.8848(9)	1.736(8)
189	1.95(6)	0.0150(5)	0.974(28)	1.72(5)
13	1.62(5)	0.0120(4)	0.846(25)	1.46(4)
76	1.403(14)	0.0081(1)	0.7804(8)	1.188(8)
124	0.9706(9)	0.0046(1)	0.5673(6)	0.8027(7)
165	1.38(4)	0.0070(2)	0.705(21)	1.20(4)
81	1.141(10)	0.0047(1)	0.6712(6)	0.9278(8)
718	2.020(19)	0.0190(2)	0.9910(10)	1.9201(10)
98	1.91(6)	0.0150(5)	0.950(29)	1.68(5)
63	1.68(5)	0.0120(4)	0.840(25)	1.48(4)
169	1.46(4)	0.0086(3)	0.711(21)	1.26(4)
5	1.341(13)	0.0068(4)	0.7724(7)	1.097(7)

Таблица 13. Изотопный состав самария (мас%)

Номер образца	^{147}Sm	^{148}Sm	^{149}Sm	^{150}Sm	^{151}Sm	^{152}Sm	^{154}Sm
53	22.75(18)	25.39(15)	0.74(3)	32.15(17)	1.04(4)	10.83(17)	7.10(10)
189	23.26(11)	26.68(14)	0.31(2)	30.90(22)	1.29(3)	11.75(9)	5.81(4)
13	27.39(9)	20.86(7)	0.44(1)	34.76(8)	1.86(1)	10.49(5)	4.20(2)
76	29.98(11)	18.73(6)	0.61(1)	30.13(6)	4.11(8)	11.77(3)	4.67(2)
124	35.58(14)	15.64(9)	0.77(2)	29.20(25)	1.37(2)	13.13(15)	4.31(7)
165	35.10(26)	18.02(45)	0.61(3)	32.99(24)	1.10(3)	8.97(24)	3.21(6)
81	35.78(18)	15.87(15)	0.55(3)	29.71(17)	1.47(4)	12.66(17)	3.96(10)
718	24.86(12)	25.43(5)	0.21(1)	33.67(5)	1.09(2)	9.99(6)	4.75(5)
98	27.40(15)	17.66(11)	0.26(2)	35.32(10)	2.29(2)	11.64(11)	5.43(8)
63	30.03(56)	17.00(42)	0.47(10)	38.21(61)	1.33(13)	9.17(23)	3.79(10)
169	31.28(99)	16.25(51)	0.54(11)	37.04(85)	1.30(18)	9.78(45)	3.81(28)
5	34.25(15)	17.09(7)	0.36(1)	30.48(10)	1.55(5)	12.22(7)	4.05(15)

Таблица 14. Массовое содержание изотопов самария (кг/т $U_{исх}$)

Номер образца	^{147}Sm	^{148}Sm	^{149}Sm	^{150}Sm	^{151}Sm	^{152}Sm	^{154}Sm
53	0.274(5)	0.306(5)	0.0089(3)	0.3871(9)	0.0125(4)	0.130(2)	0.0855(4)
189	0.380(8)	0.436(5)	0.0050(1)	0.505(10)	0.0210(4)	0.192(4)	0.0949(4)
13	0.457(9)	0.348(4)	0.0074(2)	0.580(11)	0.0200(4)	0.175(4)	0.0701(3)
76	0.363(7)	0.227(3)	0.0074(2)	0.365(7)	0.0497(1)	0.142(3)	0.0565(3)
124	0.391(8)	0.172(3)	0.0085(2)	0.321(6)	0.0150(3)	0.144(3)	0.0474(3)
165	0.415(8)	0.213(4)	0.0072(1)	0.390(8)	0.0130(3)	0.106(2)	0.0380(2)
81	0.390(8)	0.173(3)	0.0060(2)	0.324(7)	0.0160(3)	0.138(3)	0.0432(3)
718	0.118(2)	0.121(3)	0.0010(3)	0.160(3)	0.0052(1)	0.148(1)	0.0225(2)
98	0.419(7)	0.270(4)	0.0040(1)	0.540(10)	0.0190(4)	0.178(4)	0.0830(4)
63	0.452(9)	0.256(4)	0.0070(1)	0.575(11)	0.0160(3)	0.138(3)	0.0570(3)
169	0.435(8)	0.226(4)	0.0075(2)	0.515(10)	0.0150(3)	0.136(3)	0.0530(3)
5	0.228(5)	0.114(3)	0.0029(1)	0.248(5)	0.0126(3)	0.099(2)	0.0270(2)

Таблица 15. Изотопный состав европия (мас%)

Номер образца	^{151}Eu	^{153}Eu	^{154}Eu	^{155}Eu
53	0.74(4)	85.51(8)	11.62(7)	2.13(4)
189	0.63(1)	83.29(6)	13.42(5)	2.66(2)
13	1.18(2)	85.83(2)	11.10(3)	1.89(1)
76	9.23(17)	80.37(20)	9.0(2)	1.42(10)
124	3.89(15)	85.2(3)	9.03(16)	1.93(2)
165	1.86(5)	86.13(15)	10.25(17)	1.76(7)
81	7.7(3)	82.2(4)	8.1(3)	1.96(12)
718	1.75(7)	84.70(13)	11.29(13)	2.26(4)
98	0.84(5)	83.68(20)	12.97(8)	2.51(19)
63	1.08(8)	86.18(15)	10.95(12)	1.79(7)
169	1.61(2)	86.41(25)	10.37(8)	1.61(2)
5	3.43(8)	86.02(17)	8.94(9)	1.61(9)

Таблица 16. Массовое содержание изотопов европия (кг/т $U_{исх}$)

Номер образца	^{151}Eu	^{153}Eu	^{154}Eu	^{155}Eu
53	0.0013 (1)	0.145 (3)	0.0198(10)	0.00362(18)
189	0.0014(1)	0.185(4)	0.0298(12)	0.0059(2)
13	0.0032(1)	0.232(5)	0.0300(10)	0.0051(2)
76	0.0260(13)	0.225 (5)	0.0251(13)	0.00398(20)
124	0.0050 (3)	0.110(2)	0.0117(6)	0.00249(13)
165	0.0042(1)	0.195(4)	0.0232(9)	0.0040(2)
81	0.0120 (6)	0.127 (3)	0.0126(6)	0.00304(15)
718	0.0011(1)	0.053 (1)	0.00700(4)	0.00140(7)
98	0.0020(1)	0.200(4)	0.0310(12)	0.0060(2)
63	0.0030(1)	0.240(5)	0.0305(12)	0.0050(2)
169	0.0040(1)	0.215(4)	0.0258(10)	0.0040(2)
5	0.0050(3)	0.125(3)	0.0130(7)	0.00233(12)

Таблица 17. Выгорание топлива (кг/т $U_{исх}$)

Номер образца	Выгорание, кг/т $U_{исх}$							Флюенс, 10^{21} см^{-2}	Поток нейтронов, $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
	МТА					ПД			
	^{235}U	^{238}U	^{239}Pu	^{241}Pu	суммарное выгорание	$^{145+146}\text{Nd}$	^{148}Nd		
53	30.70	6.80	16.70	3.00	57.20	56.50	56.60	3.58	2.21
189	29.90	6.10	13.40	2.25	51.65	51.50	51.62	3.24	2.00
13	27.00	5.60	13.00	1.90	47.50	47.60	47.40	2.60	1.60
76	23.30	4.60	9.60	1.20	38.70	36.50	36.10	2.12	1.31
124	21.40	3.90	4.10	4.20	33.60	35.10	34.10	1.69	1.04
165	23.70	4.35	8.20	1.00	37.25	38.80	39.90	2.01	1.24
81	20.90	3.70	6.50	0.60	31.70	33.30	32.90	1.67	1.03
718	30.50	6.60	16.10	2.80	56.00	56.00	56.30	3.47	2.14
98	30.00	5.75	11.40	1.90	49.05	49.30	49.90	3.31	2.04
63	26.40	5.80	14.70	2.20	49.10	49.00	50.10	2.48	1.53
169	24.70	4.50	8.10	1.00	38.30	40.70	40.40	2.17	1.34
5	22.40	4.00	7.40	0.80	34.60	35.40	35.90	1.96	1.21

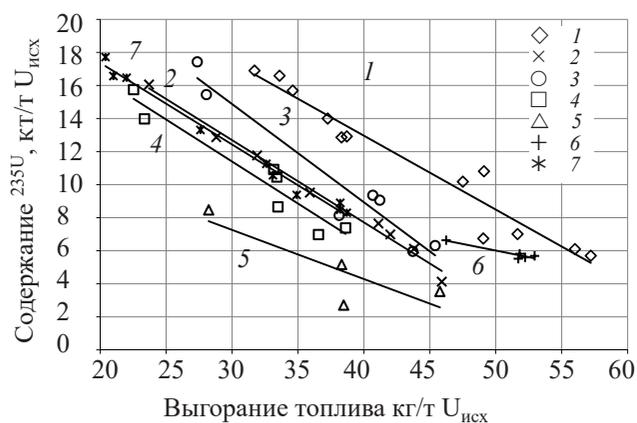


Рис. 2. Зависимость содержания ^{235}U от глубины выгорания топлива (здесь и на рис. 3–25: источник данных см. табл. 18).

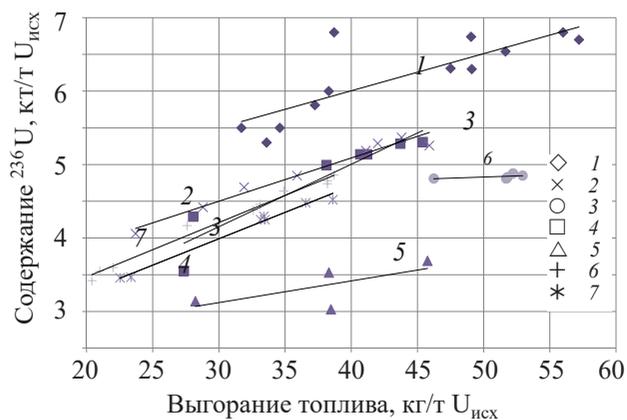


Рис. 3. Зависимость содержания ^{236}U от глубины выгорания топлива.

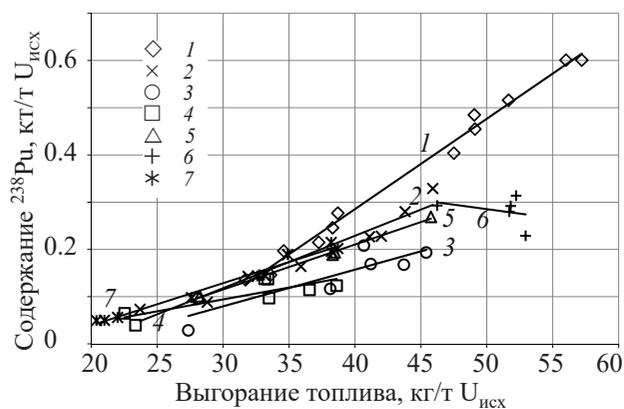


Рис. 5. Зависимость содержания ^{238}Pu от глубины выгорания топлива.

Таблица 18. Начальное обогащение по ^{235}U образцов ОЯТ

Работа	Начальное содержание ^{235}U в образце топлива, %	Номер корреляционной зависимости
Данная работа	4.4	1
[12]	3.6	2
Образец SF-98 [17]	3.4	3
Образец SF-99 [17]	3.9	4
[18]	–	5
[19]	4.0	6
[20]	3.6	7

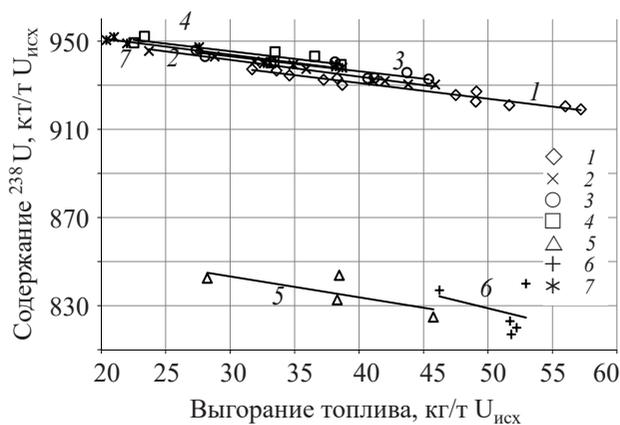


Рис. 4. Зависимость содержания ^{238}U от глубины выгорания топлива.

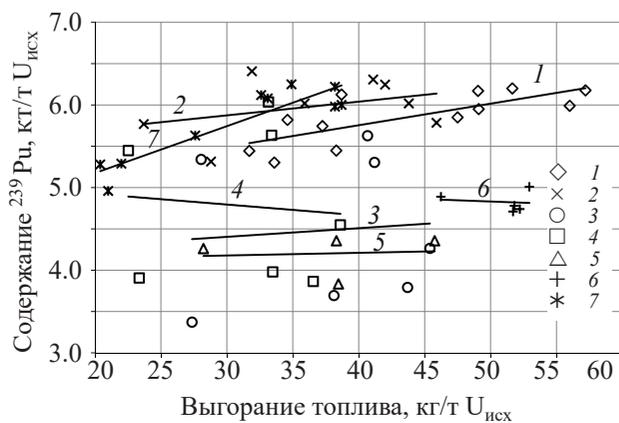


Рис. 6. Зависимость содержания ^{239}Pu от глубины выгорания топлива.

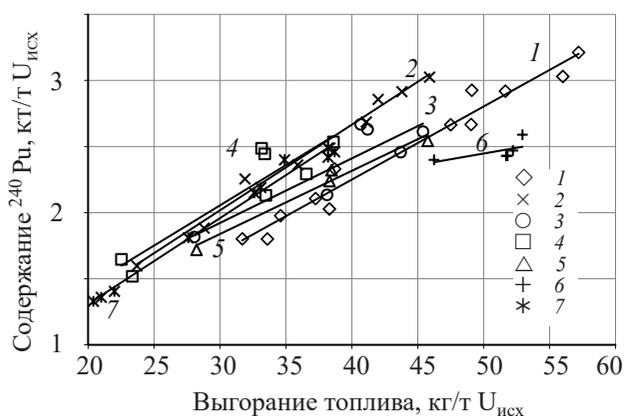


Рис. 7. Зависимость содержания ^{240}Pu от глубины выгорания топлива.

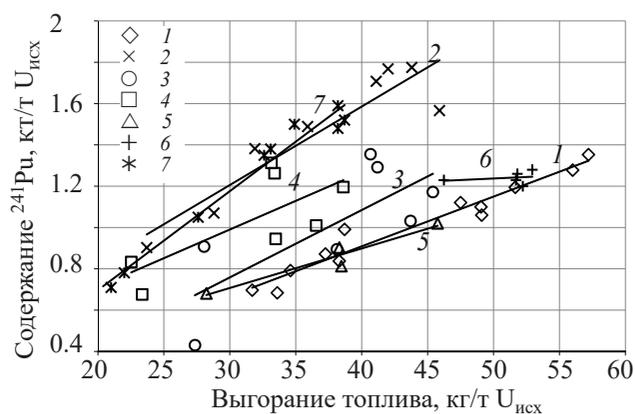


Рис. 8. Зависимость содержания ^{241}Pu от глубины выгорания топлива.

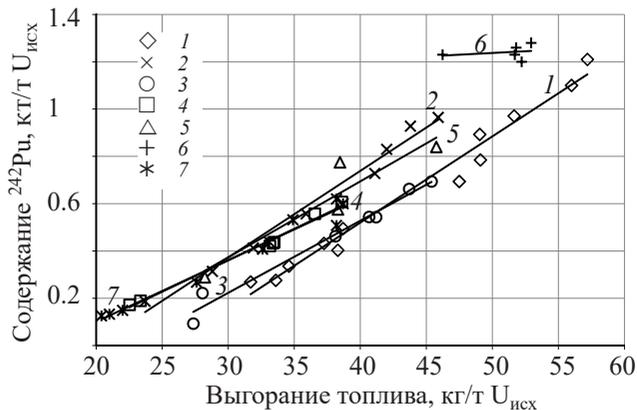


Рис. 9. Зависимость содержания ^{242}Pu от глубины выгорания топлива.

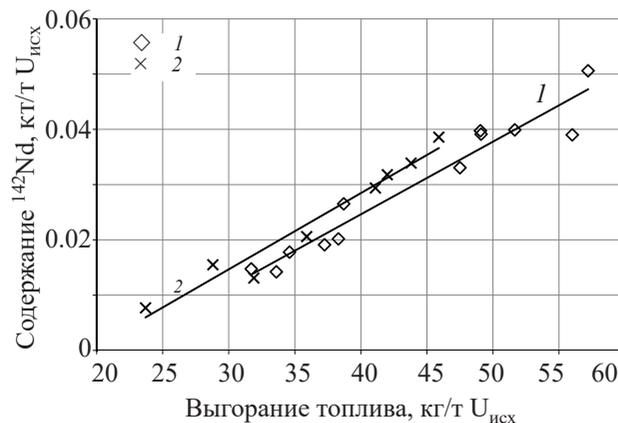


Рис. 10. Зависимость содержания ^{142}Nd от глубины выгорания топлива.

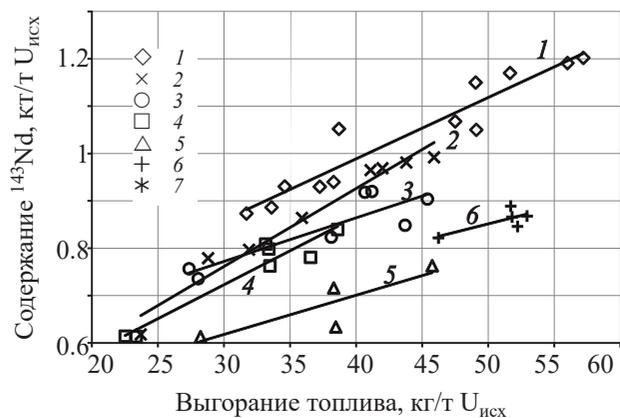


Рис. 11. Зависимость содержания ^{143}Nd от глубины выгорания топлива.

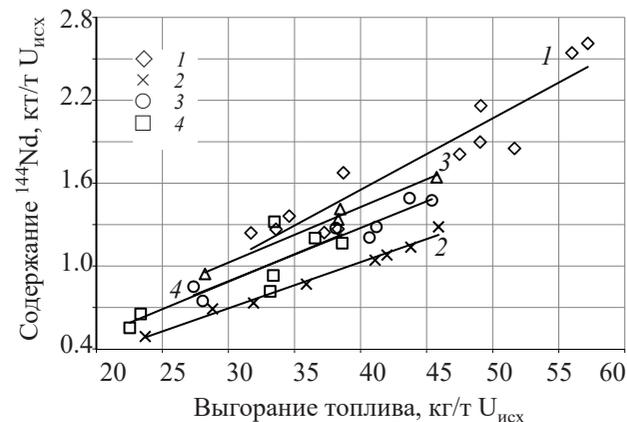


Рис. 12. Зависимость содержания ^{144}Nd от глубины выгорания топлива.

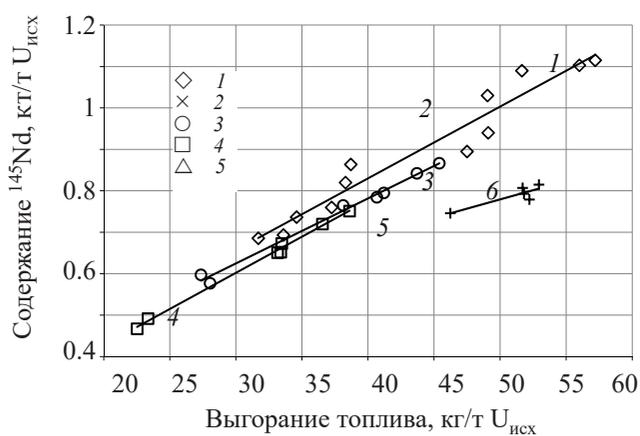


Рис. 13. Зависимость содержания ^{145}Nd от глубины выгорания топлива.

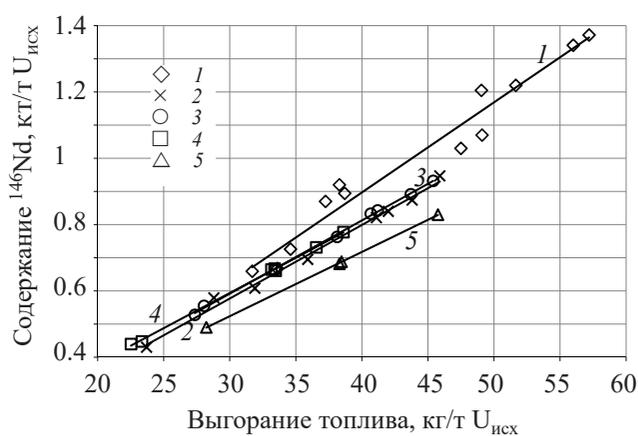


Рис. 14. Зависимость содержания ^{146}Nd от глубины выгорания топлива.

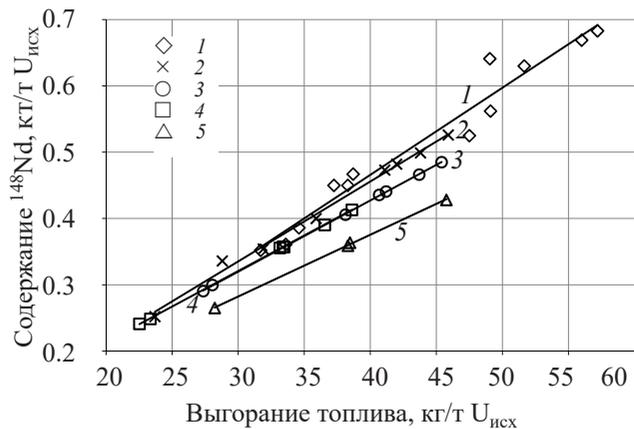


Рис. 15. Зависимость содержания ^{148}Nd от глубины выгорания топлива.

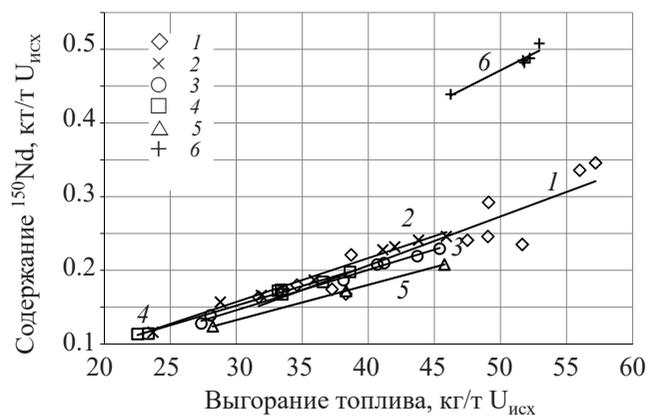


Рис. 16. Зависимость содержания ^{150}Nd от глубины выгорания топлива.

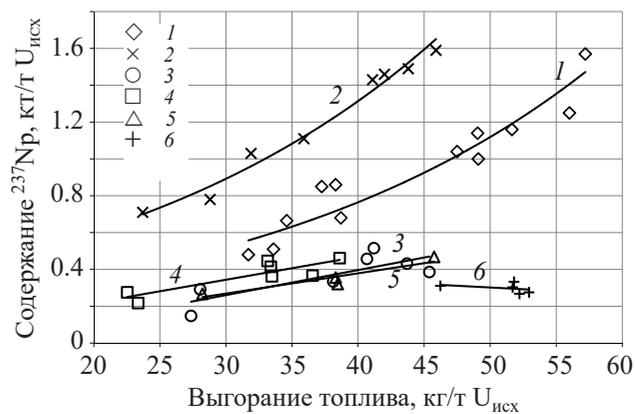


Рис. 17. Зависимость содержания ^{237}Np от глубины выгорания топлива.

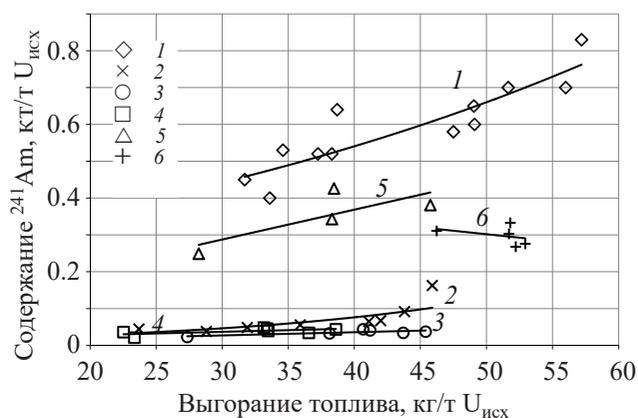


Рис. 18. Зависимость содержания ^{241}Am от глубины выгорания топлива.

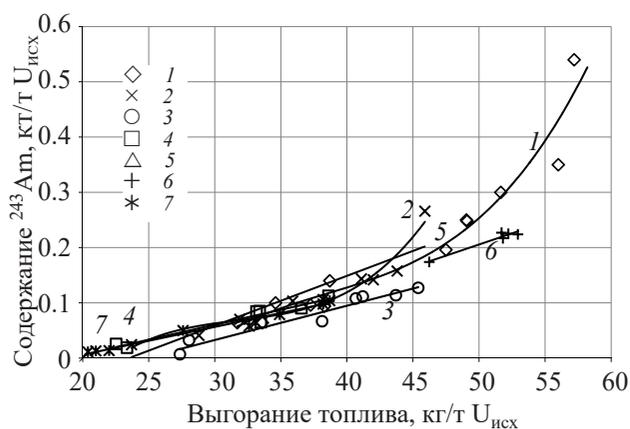


Рис. 19. Зависимость содержания ^{243}Am от глубины выгорания топлива.

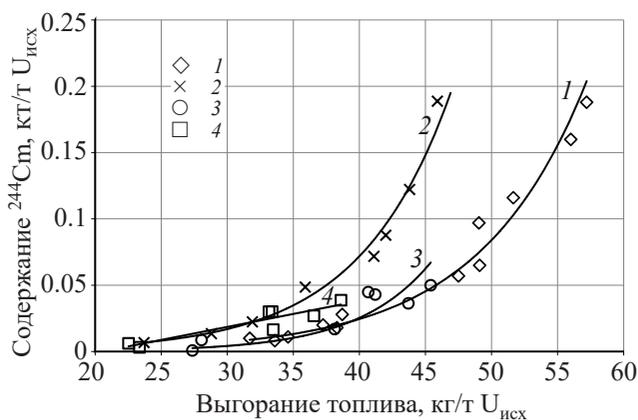


Рис. 20. Зависимость содержания ^{244}Cm от глубины выгорания топлива.

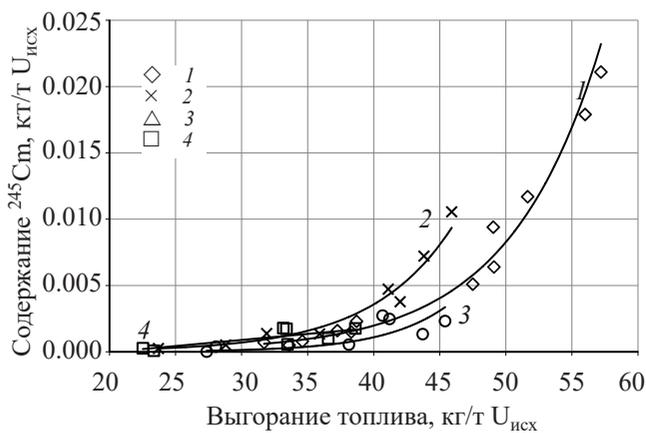


Рис. 21. Зависимость содержания ^{245}Cm от глубины выгорания топлива.

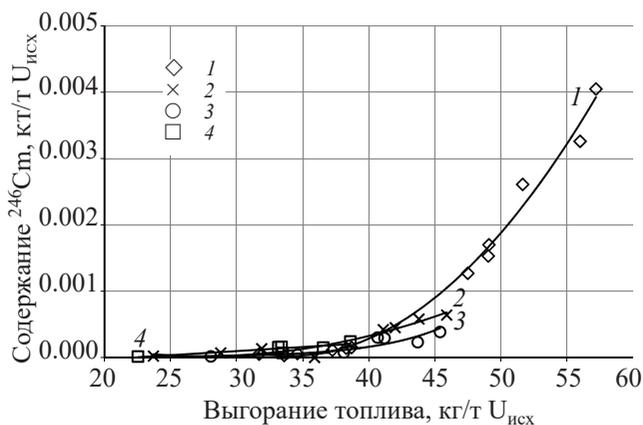


Рис. 22. Зависимость содержания ^{246}Cm от глубины выгорания топлива.

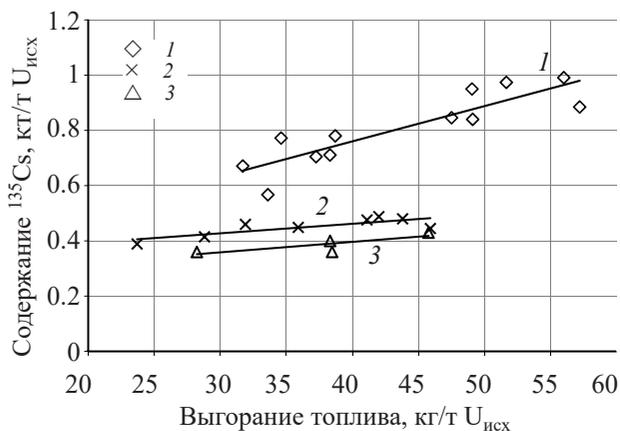


Рис. 23. Зависимость содержания ^{135}Cs от глубины выгорания топлива.

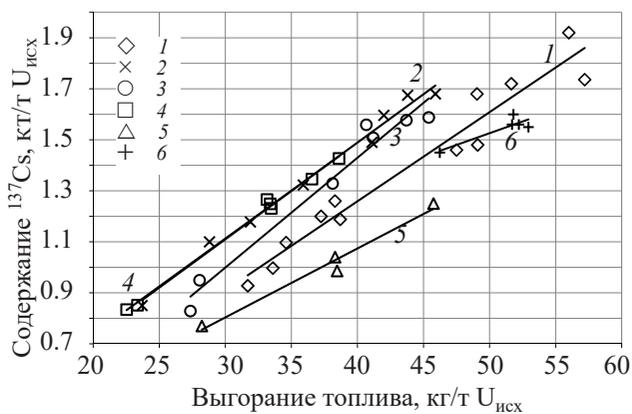


Рис. 24. Зависимость содержания ^{137}Cs от глубины выгорания топлива.

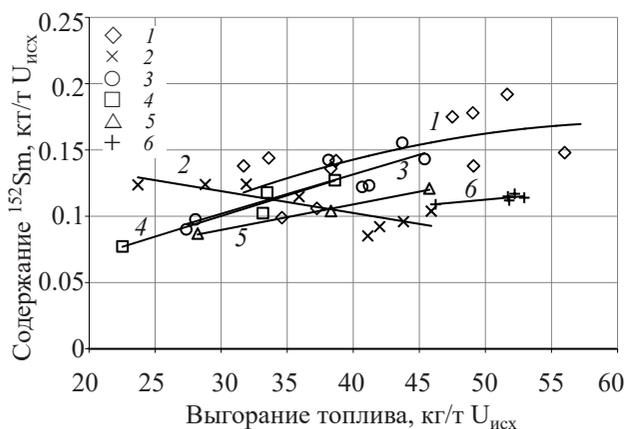


Рис. 25. Зависимость содержания ^{152}Sm от глубины выгорания топлива.

ведении радиохимических исследований данные по массовому содержанию нуклидов в ОЯТ представлены в виде корреляционных зависимостей от глубины выгорания топлива (рис. 2–25). Для сравнения приведены корреляционные зависимости, полученные по результатам других исследований. Все образцы ОЯТ, взятые для сравнения, представляют собой урановое оксидное топливо, облученное в водо-водяном реакторе. Начальное обогащение по ^{235}U образцов топлива, взятых для сравнения, ссылки на источники и номера корреляционных зависимостей представлены в табл. 18.

Корреляционные зависимости накопления нуклидов U, Pu, Nd, Am, Cm, Cs и Sm от величины выгорания топлива согласуются в пределах одного порядка, что является убедительным доказательством правильности результатов, полученных в настоящей работе, и отсутствия грубых промахов.

Представленный массив объединенных экспериментальных данных может быть использован для повышения точности расчетных программ, экспрессных неразрушающих методик анализа облученного ядерного топлива, обоснования безопасности хранения и транспортировки ОЯТ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордеев Б.К. Введение в экономику ядерного топливного цикла атомной энергетики. М.: ЦНИИ

атоминформ, 2001. 128 с.

2. Аникин А.Ю., Курьиндин А.В., Курьиндина Л.А., Строганов А.А. // Ядерн. и радиац. безопасность. 2009. № 3. С. 38–43.
3. Внуков В.С., Куликов В.И., Чжуасели Л.И. // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2015. № 2. С. 108–116.
4. Wolf S.F., Bowers D. L., Cunnane J.C. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. Vol. 263, N 3. P. 581–586.
5. Guoshun Y., Chunming Z., Xinyi P. // Procedia Eng. 2012. Vol. 43. P. 297–301.
6. Kanda K. // Nucl. Eng. 1994. Vol. 40. N 3. P. 9–10.
7. Advances in Application of Burnup Credit to Enhance Spent Fuel Transportation, Storage, Reprocessing and Disposition: Proc. Technical Committee Meet. Held in London, Aug. 29–Sept. 2, 2005: IAEA-TEC-DOC-1547. May 2007.
8. Neuber J.C. // Workshop on Criticality Safety/Burnup Credit (BUC) in Spent Fuel Handling and Storage. Prague: State Office for Nuclear Safety, March 19–23, 2007.
9. Barkauskas V., Plukiene R., Plukis A. // Nucl. Eng. Des. 2016. Vol. 307. P. 197–204.
10. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 4. С. 325–330.
11. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 5. С. 415–419.
12. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю. Куприянов В.Н. // Радиохимия, 2020. том 62, № 5. С. 428–437
13. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю. // Тез. докл. IX Рос. конф. с международным участием «Радиохимия 2018». СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 188.
14. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Баранов А.А., Нагайцева Л.В., Коновалова Ю.С., Галина Ю.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 53–58.
15. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю. Патент RU 2647837. Заявл. 22.02.2017. Опубл. 19.03.2018.
16. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 4. С. 339–343.
17. Mertzyurek U., Francis M.W., Gauld I.C., Analysis of BWR Spent Nuclear Fuel Isotopic Compositions for Safety Studies: ORNL/TM-2010/286. Dec. 2010. 103 p.
18. Grady-Raap M.C., Talbert R.J. Compilation of Radiochemical Analyses of Spent Nuclear Fuel Samples: PNNL-13677. Sept. 2001. 38 p.
19. Wolf S.F., Bowers D.L., Cunnane J.C. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. Vol. 263, N 3. P. 581–586.
20. Макарова Т.П., Бибичев Б.А., Домкин В.Д. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 4. С. 361–370.

РАДИОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА РЕАКТОРА РБМК-1000

© 2021 г. В. Н. Момотов*, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, В. Н. Куприянов

Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9

*e-mail: momotov@niiar.ru

Получена 29.11.2019, после доработки 20.12.2019, принята к публикации 25.12.2019

Представлены результаты радиохимического анализа 12 образцов, подготовленных из тепловыделяющих элементов (ТВЭлов) верхнего и нижнего пучков облученной тепловыделяющей сборки (ОТВС), отработавшей до среднего выгорания топлива 35.7 МВт·сут/кг U в реакторе РБМК-1000. Описаны процедуры радиохимического выделения и анализа нуклидов U, Pu, Am, Cm, Nd, Er, Cs с применением комплекса радиохимических и инструментальных методик, использующих ионный обмен, экстракционную хроматографию, альфа-, гамма-, масс-спектрометрию. Определены нуклидный состав, массовое содержания указанных нуклидов и величина выгорания топлива (методом тяжелых атомов и по накоплению мониторов выгорания $^{145+146}\text{Nd}$, ^{148}Nd).

Ключевые слова: уран-эрбиевое топливо, нуклидный состав, РБМК, химическое разделение элементов, изотопный состав, монитор выгорания, масс-спектрометрия, альфа-, гамма-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0033831121020106

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное исследование нуклидного состава и выгорания топлива имеет важное практическое значение. Эти данные необходимы для уточнения нейтронно-физических характеристик активных зон реакторов, тестирования и верификации расчетных кодов, оптимизации топливного цикла в целях повышения экономичности АЭС, анализа ядерной безопасности объектов с отработавшим ядерным топливом.

Целью данной работы является получение информации о нуклидном составе, массовом содержании U, Pu, Am, Cm, Nd, Cs, Er и величине выгорания топлива, облученного в реакторе РБМК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец уранового оксидного топлива содержал 2.6% ^{235}U и 0.41% выгорающего поглотителя на основе оксида эрбия. Топливо облучалось

до расчетного выгорания 35.7 МВт·сут/кг U в реакторе РБМК-1000. Для проведения исследований были вырезаны 12 образцов из ТВЭЛов нижнего (1–6) и верхнего (7–12) пучков. Координаты образцов выбирали с учетом данных по выгоранию, предварительно полученных методом гамма-сканирования по ^{137}Cs с максимальным и средним выгоранием топлива, а также участки, соответствующие средней части топливного сердечника (табл. 1).

Нуклидный состав тяжелых атомов, продуктов деления и выгорание топлива определяли по схеме, представленной на рис. 1.

Схема радиохимического анализа включает следующие процедуры:

- взвешивание образца;
- растворение анализируемого образца;
- альфа-, гамма-спектрометрический анализ исходного раствора;
- химическое разделение U, Pu, Nd, Er, Am, Cm и Cs для масс-спектрометрических измерений изотопного состава;

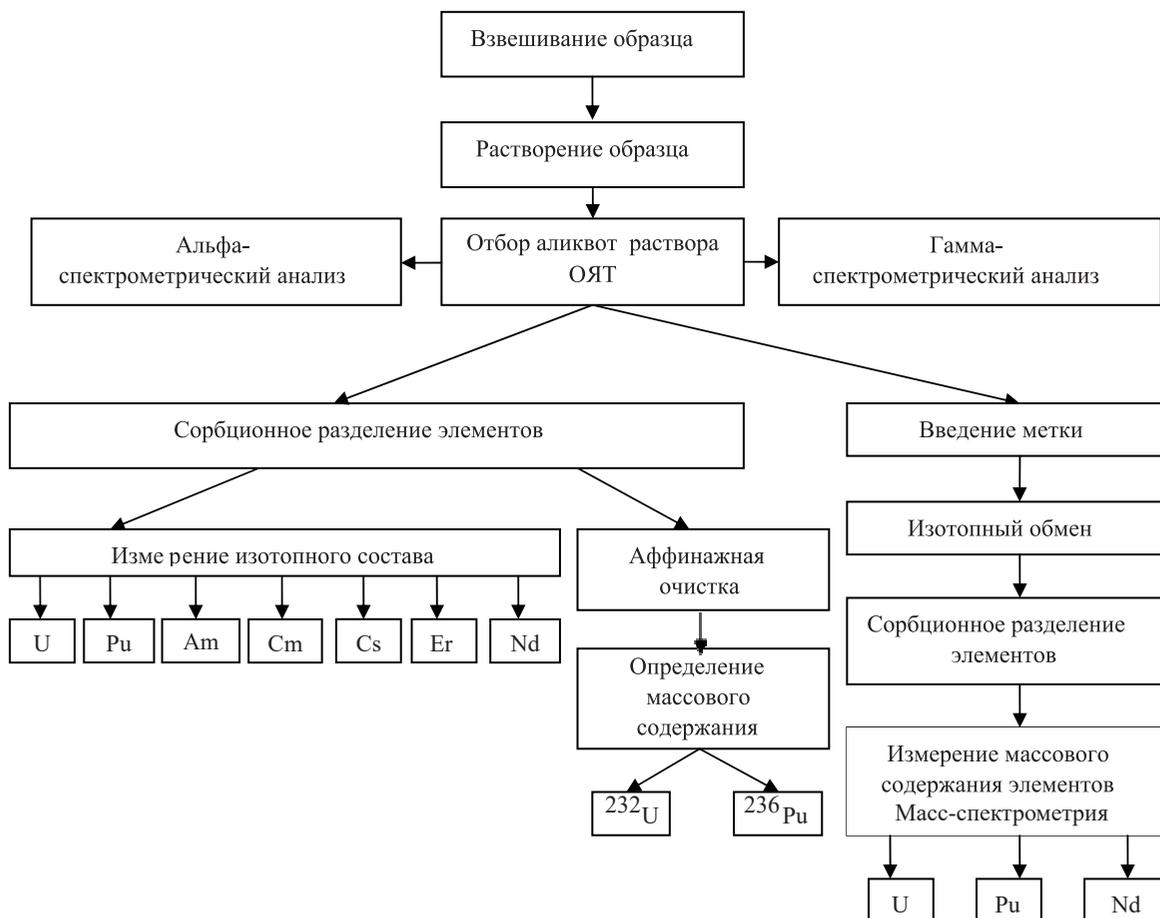


Рис. 1. Схема анализа облученного топлива.

– повторное химическое разделение U, Pu, Nd в присутствии комплексной метки для измерения массового содержания элементов;
– аффинажную очистку фракций урана и плутония для определения массового содержания ^{232}U и ^{236}Pu .

Растворение образца топлива проводили в конической колбе Эрленмейера в 200 мл 8 моль/л HNO_3 при температуре 90–95°C. Растворение проводили порционно: после 4 ч растворения раствор отделяли от нерастворенной части образца, заливали в колбу новую порцию кислоты и продолжали растворение в указанном режиме. Каждый раз очередную порцию раствора объединяли с предыдущей и упаривали, таких операций было 5. На конечной стадии раствор упаривали до влажных солей с последующим растворением их в 200 мл 8 моль/л HNO_3 (исходный раствор) для последующих радиохимических исследований.

На финальной стадии проводили контрольное растворение. В колбу с оболочкой твэла залива-

ли 100 мл 8 моль/л HNO_3 , нагревали до 90–95°C и выдерживали в течение 2 ч. Полноту растворения топлива оценивали по отношению α -, γ -активности раствора при контрольном растворении оболочки к такой же активности исходного раствора. Радиометрический анализ показал, что остаточная α -активность для всех проанализированных образцов находилась в пределах $(1-8)\times 10^{-4}\%$, γ -активность – $(5-8)\times 10^{-2}\%$.

После растворения топлива из исходного раствора отбирали аликвоту и разбавляли ее в 100 раз, получая рабочий раствор. Проводили α -, γ -спектрометрический анализ рабочего раствора и по полученным результатам определяли суммарную α -активность нуклидов $^{239,240}\text{Pu}$. Массовое содержание плутония оценивали как результат деления суммарной α -активности нуклидов $^{239,240}\text{Pu}$ на среднее значение удельной активности ^{239}Pu и ^{240}Pu , считая их отношение равным 1 : 1. Полученное значение содержания плутония является оценочным для опре-

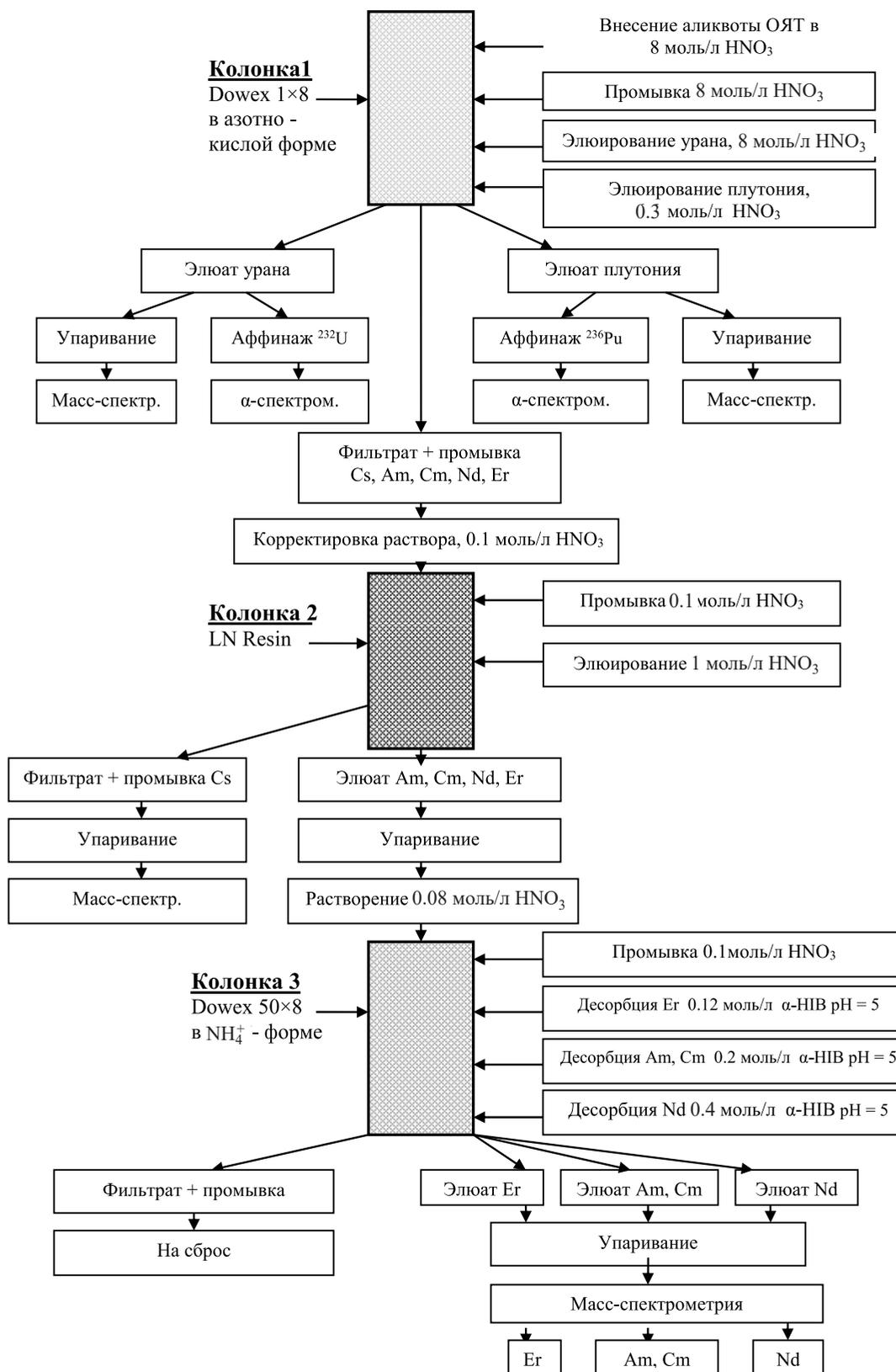


Рис. 2. Схема радиохимического выделения элементов.

Таблица 1. Характеристики образцов твэлов, взятых для радиохимических исследований

Номер образца	Координата от наконечника, мм	Выгорание по ^{137}Cs , кг/т U
1	1273–1285	33.5
2	2125–2135	37.3
3	3363–3374	39.2
4	1202–1213	30.9
5	2120–2131	34.4
6	3109–3121	35.3
7	491–591	39.3
8	1492–1502	37.4
9	2363–2373	32.7
10	491–501	34.8
11	1490–1500	32.8
12	2232–2242	29.0

деления объема аликвоты рабочего раствора при последующих радиохимических исследованиях.

Выделение и очистку элементов проводили, используя комбинацию катионо-, анионообменного и экстракционно-хроматографического методов. За основу выделения и очистки нуклидов взяты методы, разработанные в НИИАР [1–3]. На рис. 2 приведена схема радиохимического выделения U, Pu, Am, Cm, Cs, Nd и Er.

Разделение элементов проводили в три стадии. На первой стадии осуществляли разделение U, Pu от Am, Cm, $\Sigma\text{PЗЭ}$ и Cs. Разделение проводили на колонке 1 с анионом Dowex-1 \times 8. На стадии сорбции элементов из раствора 8 моль/л HNO_3 сорбируются уран и плутоний. Америций, кюрий, цезий и $\Sigma\text{PЗЭ}$ проходят в фильтрат и домываются из колонки промывкой 8 моль/л HNO_3 . Элюирование урана проводили дополнительной промывкой колонки раствором 8 моль/л HNO_3 , элюирование Pu – промывкой 0.3 моль/л HNO_3 . Полученные фракции урана и плутония делили на две части. Одну часть упаривали и передавали на масс-спектральное измерение изотопного состава. Другую часть элюатов урана и плутония подвергали аффинажной очистке с целью определения массового содержания ^{232}U и ^{236}Pu (рис. 3). Элюаты нуклидов упаривали до влажных солей и затем растворяли в 9 моль/л HCl . После сорбции урана и плутония колонку последовательно промывали растворами HCl и HNO_3 . Десорбцию фракции урана осуществляли дополнительной промывкой раствором 8 моль/л, а плутония – 0.3 моль/л

HNO_3 . Аликвоты полученных элюатов наносили на подложки и передавали на α -спектрометрические измерения [4].

На второй стадии фракцию фильтрата и промывки, содержащую Am, Cm, Cs и $\Sigma\text{PЗЭ}$, упаривали и корректировали по кислотности 0.1 моль/л HNO_3 . Разделение Cs и Am, Cm, $\Sigma\text{PЗЭ}$ проводили на колонке 2, заполненной сорбентом LN-Resin, которая представляет собой калиброванные гранулы полисорба, содержащие 40 мас% Д2ЭГФК [5]. Цезий вымывали на стадии сорбции и промывки колонки 0.1 моль/л HNO_3 . Фракцию Am, Cm и $\Sigma\text{PЗЭ}$ десорбировали 1 моль/л HNO_3 . Фракцию цезия упаривали досуха и передавали на масс-спектральные измерения изотопного состава.

На третьей стадии элюат, содержащий тетраду Am–Cm, Nd и Er, упаривали до влажных солей, затем растворяли в 0.05 моль/л HNO_3 . Проводили разделение тетрады на колонке с катионом Dowex 50 \times 8 в аммонийной форме. На стадии фильтрации раствора Am–Cm, Nd и Er сорбируются на катионите. Затем колонку промывали раствором 0.1 моль/л NH_4NO_3 и на финальной части процесса проводили последовательное селективное выделение фракций Er, Am–Cm, Nd с использованием α -оксиизобутирата аммония (α -НИВ) при pH 5.0. Полученные фракции Er, Am–Cm, Nd упаривали до влажных солей и передавали на масс-спектральные измерения.

Для определения содержания радионуклидов в исходном растворе облученного топлива и в отдельных фракциях использовали методы альфа- и гамма-спектрометрии, подробно изложенные в работе [2].

Определение изотопного состава выделенных элементов проводили масс-спектрометрически проводя не менее трех измерений по семь масс-спектров в каждом.

Для количественного определения содержания элементов готовили комплексную метку из отраслевых стандартных образцов на основе азотнокислых растворов ^{233}U , ^{242}Pu , ^{243}Am , произведенных и аттестованных в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина, раствор ^{146}Nd получали растворением навески $^{146}\text{Nd}_2\text{O}_3$ (АО «Изотоп») в HNO_3 марки ос.ч. Изотопные составы и концентрация элементов в стандартных растворах приведены в табл. 2.

При приготовлении растворов комплексных меток использовали весовой протокол.

Таблица 2. Изотопный состав и концентрация элементов в растворах отраслевых стандартных образцов

Изотоп	Массовая доля, %	Концентрация, мкг/г раствора	Изотоп	Массовая доля, %	Концентрация, мкг/г раствора	
²³³ U	99.584±0.015	99.9039	¹⁴² Nd	0.374±0.002	175.3	
²³⁴ U	0.378±0.010		¹⁴³ Nd	0.353±0.002		
²³⁵ U	0.0029±0.0002		¹⁴⁴ Nd	1.136±0.004		
²³⁶ U	–		¹⁴⁵ Nd	0.764±0.003		
²³⁸ U	0.0353±0.002		¹⁴⁶ Nd	96.646±0.019		
²³⁸ Pu	(1.8±0.22)×10 ⁻⁵		34.9054	¹⁴⁸ Nd		0.592±0.007
²³⁹ Pu	0.014±0.001			¹⁵⁰ Nd		0.135±0.002
²⁴⁰ Pu	0.098±0.009			²⁴¹ Am		0.18±0.020
²⁴¹ Pu	0.350±0.030			²⁴³ Am		99.82±0.020
²⁴² Pu	99.530±0.040					
²⁴⁴ Pu	0.0070±0.0009					

Таблица 3. Используемые ядерные константы

Нуклид, параметр	Число нейтронов на акт деления, ν_i [9]	Отношение сечения захвата к сечению деления, α_i [9]	$\gamma_{145+146\text{Nd}}$, % [8]	$\gamma_{148\text{Nd}}$, % [6]	σ , барн [9]
²³⁵ U	2.425(3)	0.1687(7)	6.646(33)	0.0167312(6)	582.6
²³⁸ U	2.788(15)	0.0909(9)	7.151(50)	0.02094(10)	
²³⁹ Pu	2.877(6)	0.3598(16)	5.400(27)	0.016422(8)	748.1
²⁴¹ Pu	2.937(7)	0.3544(28)	6.014(30)	0.0193209(10)	1011.1
²³⁶ U	–	–	–	–	85.0
ϵ			1.012 [8]		
$\lambda_1, \text{с}$			1.53×10 ⁻⁹ [8]		

Таблица 4. Изотопный состав урана (мас%)

Номер образца	²³⁴ U*	²³⁵ U	²³⁶ U	²³⁸ U
1	0.0095(3)	0.25(1)	0.44(1)	99.31(1)
2	0.0096(3)	0.13(1)	0.47(1)	99.38(1)
3	0.0091(3)	0.16(3)	0.47(4)	99.37(6)
4	0.0097(3)	0.20(2)	0.38(2)	99.42(4)
5	0.0097(3)	0.17(2)	0.47(1)	99.36(2)
6	0.0098(2)	0.16(2)	0.46(2)	99.38(3)
7	0.0089(3)	0.12(1)	0.44(1)	99.44(2)
8	0.0085(4)	0.08(1)	0.42(1)	99.50(2)
9	0.0100(3)	0.28(1)	0.43(1)	99.28(2)
10	0.0094(2)	0.19(1)	0.45(1)	99.35(2)
11	0.0090(4)	0.16(1)	0.42(1)	99.41(1)
12	0.0105(3)	0.39(2)	0.38(1)	99.23(2)

* Результаты получены методом α -спектрометрии; то же в табл. 5–7 и 11.

Для определения выгорания методом тяжелых атомов (МТА) использовали алгоритм расчета, приведенный в международном стандарте ASTM E244-80 [6]. В соответствии с этим алгоритмом полное выгорание F_T равно сумме выгораний всех делящихся нуклидов. Поскольку делящимися нуклидами являются ²³⁵U, ²³⁸U, ²³⁹Pu, ²⁴¹Pu, то

$$F_T = F_5 + F_8 + F_9 + F_{11}, \quad (1)$$

где F_5, F_8, F_9, F_{11} – выгорание ²³⁵U, ²³⁸U, ²³⁹Pu, ²⁴¹Pu соответственно, отн.ед.

При определении выгорания по накоплению продуктов деления (ПД) в качестве мониторов выгорания использовали суммарное накопление изотопов ^{145,146}Nd, а также накопление ¹⁴⁸Nd [7]. Эти изотопы не входят в химический состав необлученного топлива, а их предшественники в цепочке радиоактивного распада являются короткоживущими нуклидами. В расчетах не учитывали влияния радиационного захвата нейтронов на убыль мониторов

Таблица 5. Массовое содержание изотопов урана (кг/т U)

Номер образца	$^{232}\text{U} \times 10^7$ *	^{234}U *	^{235}U	^{236}U	^{238}U
1	7.6(8)	0.091(3)	2.4(1)	4.2(1)	950.0(1)
2	8.8(10)	0.092(3)	1.2(1)	4.5(1)	946.8(1)
3	8.8(10)	0.087(3)	1.5(3)	4.5(4)	945.0(6)
4	5.7(6)	0.093(3)	1.9(2)	3.6(2)	954.2(4)
5	7.0(7)	0.093(3)	1.6(2)	4.5(1)	949.3(2)
6	8.2(7)	0.093(2)	1.5(2)	4.3(2)	947.4(3)
7	8.2(10)	0.085(3)	1.1(1)	4.2(1)	944.5(2)
8	8.8(13)	0.081(4)	0.8(1)	4.0(1)	944.4(2)
9	7.3(7)	0.096(3)	2.7(1)	4.1(1)	950.1(1)
10	8.9(7)	0.090(3)	1.8(1)	4.3(1)	947.3(2)
11	10.0(15)	0.086(4)	1.5(1)	4.0(1)	949.8(1)
12	6.3(6)	0.101(3)	3.7(2)	3.7(1)	954.0(2)

Таблица 6. Изотопный состав плутония (мас%)

Номер образца	^{238}Pu *	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
1	2.303(8)	37.41(2)	38.17(2)	8.67(1)	13.45(2)
2	2.455(8)	35.17(3)	38.20(4)	8.55(2)	15.60(4)
3	2.637(9)	34.24(3)	38.79(3)	8.56(2)	15.73(1)
4	2.000(7)	40.43(7)	38.01(28)	9.50(22)	10.07(13)
5	2.719(9)	37.40(12)	38.99(9)	8.62(8)	12.27(6)
6	2.325(8)	36.28(7)	39.93(11)	8.49(5)	12.93(4)
7	2.697(9)	34.17(2)	38.63(2)	9.04(1)	15.47(2)
8	2.740(9)	33.57(18)	38.59(13)	8.88(8)	16.22(17)
9	2.289(8)	39.80(5)	37.75(9)	9.43(6)	10.72(8)
10	2.468(8)	35.89(2)	40.67(5)	8.50(3)	12.47(2)
11	2.518(9)	36.46(4)	41.24(9)	7.53(10)	12.25(6)
12	1.926(6)	43.23(13)	38.60(9)	8.58(2)	7.56(6)

Таблица 7. Массовое содержание изотопов плутония (кг/т U)

Номер образца	$^{236}\text{Pu} \times 10^7$ *	^{238}Pu *	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
1	0.4(2)	0.129(1)	2.31(1)	2.36(1)	0.54(1)	0.83(1)
2	0.5(2)	0.150(1)	2.15(1)	2.24(1)	0.52(1)	0.96(2)
3	0.5(2)	0.168(2)	2.18(1)	2.47(1)	0.54(1)	1.00(1)
4	0.3(1)	0.103(1)	2.47(1)	2.33(1)	0.58(11)	0.62(7)
5	0.5(2)	0.165(2)	2.26(1)	2.36(1)	0.52(5)	0.74(4)
6	0.7(3)	0.150(2)	2.35(1)	2.58(1)	0.55(3)	0.84(3)
7	0.7(3)	0.176(2)	2.27(1)	2.56(1)	0.60(1)	1.03(1)
8	0.6(2)	0.166(2)	2.31(1)	2.65(1)	0.61(5)	1.11(11)
9	0.5(2)	0.153(2)	2.43(1)	2.30(1)	0.58(4)	0.65(5)
10	0.6(2)	0.158(2)	2.33(1)	2.64(1)	0.55(2)	0.81(1)
11	0.6(2)	0.146(2)	2.33(1)	2.64(1)	0.48(6)	0.78(4)
12	0.5(2)	0.126(2)	2.53(1)	2.26(1)	0.50(1)	0.44(4)

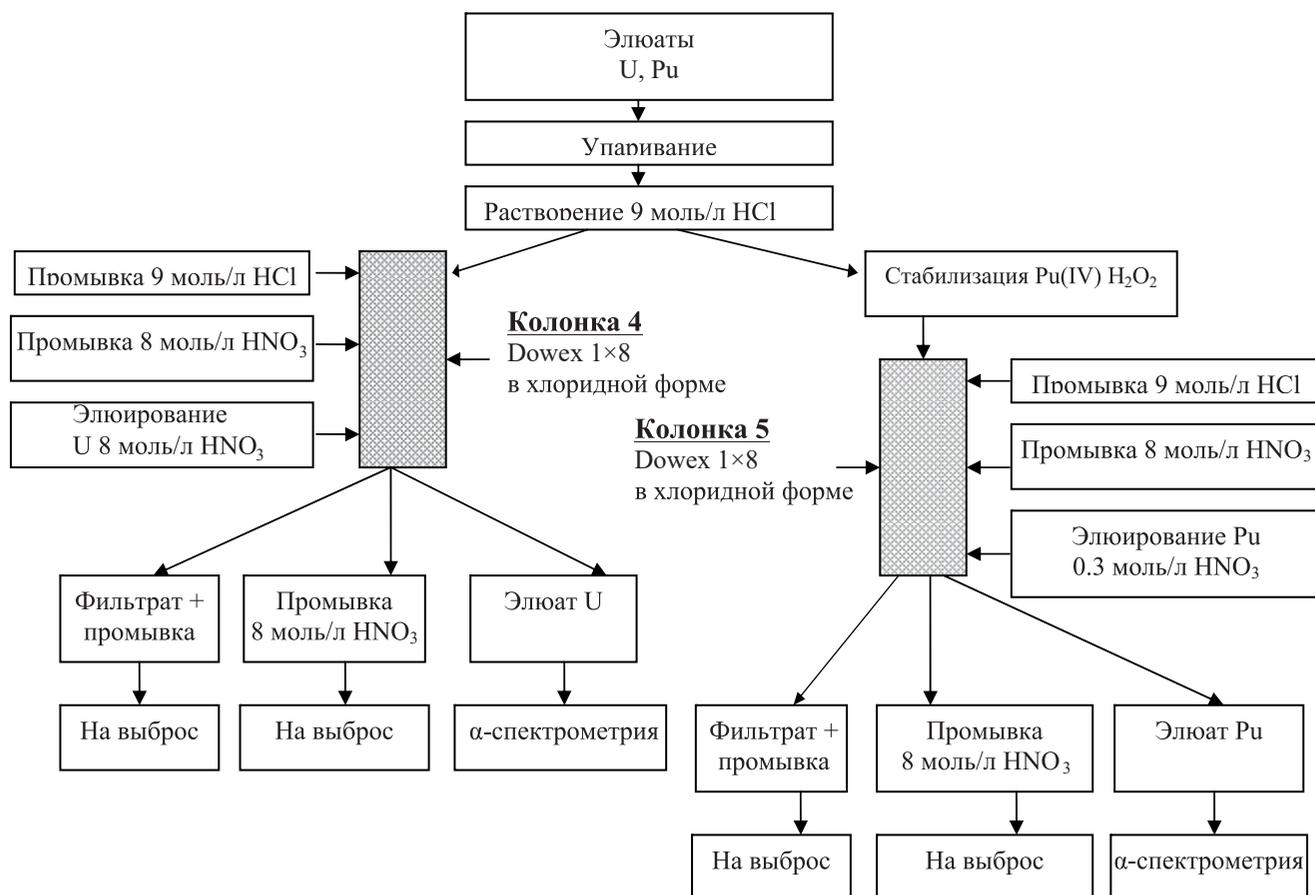


Рис. 3. Схема аффинажа фракций урана и плутония для определения содержания ^{232}U и ^{236}Pu .

выгорания вследствие малого значения сечений захвата нейтронов.

Выгорание топлива F в кг/т исходного урана рассчитывают по формуле

$$F = \frac{1000R_{M/U}}{Y_{\text{эфф}}} \left(\frac{1}{1 + R_{\text{Pu/U}} + R_{\text{Am/U}} + R_{\text{Cm/U}} + R_{\text{M/U}} / Y_{\text{эфф}}} \right), \quad (2)$$

где $R_{\text{Pu/U}}$, $R_{\text{Am/U}}$, $R_{\text{Cm/U}}$, $R_{\text{M/U}}$ – атомные отношения Pu, Am, Cm и монитора выгорания к U в топливе образца; $Y_{\text{эфф}}$ – эффективный выход монитора выгорания. Значения использованных ядерных констант приведены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения изотопного состава, массового содержания нуклидов и расчета выгорания топлива в исследованных образцах приведены в

табл. 4–15. В скобках указаны значения суммарной абсолютной погрешности в единицах последнего разряда результата для доверительной вероятности 0.95.

Массовое содержание изотопов ^{245}Cm , ^{246}Cm определяли исходя из изотопного состава кюрия с учетом массового содержания ^{244}Cm , определенного методом α -спектрометрии.

Результаты, представленные в табл. 13, получены по результатам γ -спектрометрического анализа исходного раствора с учетом данных по изотопному составу, полученных методом масс-спектрометрии.

Данные, полученные в настоящей работе, сопоставлены с экспериментальными результатами, приведенными в работе [10]. Характеристики проанализированных образцов ОЯТ представлены в табл. 16.

Зависимости накопления нуклидов U и Pu от глубины выгорания облученного ядерного топли-

Таблица 8. Изотопный состав неодима (мас%)

Номер образца	¹⁴² Nd	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁸ Nd	¹⁵⁰ Nd
1	1.95(3)	12.08(4)	39.26(6)	15.68(3)	17.65(5)	8.93(3)	4.45(2)
2	1.25(1)	9.47(5)	41.45(7)	15.75(3)	18.35(2)	9.18(4)	4.55(2)
3	4.21(9)	11.01(3)	39.17(10)	14.96(2)	17.49(6)	8.81(2)	4.34(1)
4	1.81(3)	13.87(3)	37.84(5)	16.12(5)	17.22(3)	8.85(2)	4.29(2)
5	0.54(6)	12.06(5)	40.06(15)	16.08(5)	18.19(6)	8.93(5)	4.14(4)
6	0.91(4)	12.16(8)	39.85(9)	15.93(3)	17.75(5)	9.03(3)	4.36(4)
7	3.12(1)	11.09(4)	39.40(5)	15.22(3)	17.74(3)	8.99(2)	4.45(3)
8	1.39(8)	10.77(14)	40.63(8)	15.40(5)	18.22(5)	9.09(8)	4.50(10)
9	0.97(2)	14.43(1)	37.50(2)	16.30(1)	17.39(2)	9.06(1)	4.36(1)
10	3.41(2)	12.84(3)	37.67(4)	14.99(3)	18.00(3)	8.66(3)	4.43(4)
11	3.50(1)	12.27(5)	37.94(6)	15.13(5)	17.79(5)	8.81(2)	4.55(2)
12	0.97(1)	16.60(1)	35.92(1)	16.54(1)	16.89(2)	8.87(2)	4.21(2)

Таблица 9. Массовое содержание изотопов неодима (кг/т U)

Номер образца	¹⁴² Nd	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁸ Nd	¹⁵⁰ Nd
1	0.092(1)	0.571(2)	1.854(3)	0.740(2)	0.833(1)	0.422(2)	0.210(1)
2	0.057(1)	0.430(2)	1.884(4)	0.716(2)	0.834(1)	0.418(2)	0.207(1)
3	0.189(14)	0.494(2)	1.755(5)	0.670(1)	0.784(2)	0.395(1)	0.194(1)
4	0.080(1)	0.611(2)	1.667(3)	0.710(3)	0.759(1)	0.390(1)	0.189(1)
5	0.025(1)	0.550(3)	1.827(8)	0.734(3)	0.830(2)	0.407(3)	0.189(2)
6	0.042(1)	0.564(4)	1.847(5)	0.738(2)	0.823(1)	0.419(2)	0.202(2)
7	0.065(3)	0.503(7)	1.897(4)	0.719(3)	0.851(1)	0.425(4)	0.210(6)
8	0.065(3)	0.503(7)	1.897(4)	0.719(3)	0.851(1)	0.425(4)	0.210(6)
9	0.039(1)	0.585(1)	1.520(1)	0.660(1)	0.705(1)	0.367(1)	0.177(1)
10	0.155(1)	0.543(3)	1.678(3)	0.669(3)	0.787(1)	0.390(1)	0.201(1)
11	0.155(1)	0.543(3)	1.678(3)	0.669(3)	0.787(1)	0.390(1)	0.201(1)
12	0.034(1)	0.576(1)	1.247(1)	0.574(1)	0.586(1)	0.308(1)	0.146(1)

Таблица 10. Изотопный состав америция и кюрия (мас %)

Номер образца	²⁴¹ Am	²⁴³ Am	²⁴⁴ Cm	²⁴⁵ Cm	²⁴⁶ Cm
1	62.1(1)	37.7(1)	96.10(7)	3.0(4)	0.9(5)
2	56.2(1)	43.7(1)	96.33(8)	2.8(1)	0.9(1)
3	53.8(1)	46.2(1)	95.63(9)	3.4(1)	1.0(1)
4	70.5(1)	29.3(1)	96.05(7)	3.0(1)	0.9(1)
5	64.4(2)	35.6(2)	95.69(7)	3.4(1)	0.9(1)
6	61.7(1)	38.3(1)	96.14(5)	3.0(1)	0.9(1)
7	55.0(1)	45.0(1)	94.83(10)	3.9(1)	1.2(1)
8	51.8(1)	48.2(1)	95.44(4)	3.4(1)	1.2(1)
9	67.4(1)	32.5(1)	95.43(8)	3.7(1)	0.8(1)
10	60.6(1)	39.3(1)	95.06(11)	3.7(1)	1.3(2)
11	61.6(1)	38.2(1)	95.56(4)	3.3(1)	1.1(1)
12	75.4(1)	24.6(1)	94.79(25)	4.0(1)	1.2(1)

Таблица 11. Массовое содержание изотопов америция и кюрия (кг/т U)

Номер образца	^{241}Am	^{243}Am	$^{242}\text{Cm} \times 10^{6*}$	$^{244}\text{Cm}^*$	$^{245}\text{Cm} \times 10^3$	$^{246}\text{Cm} \times 10^3$
1	0.214(1)	0.130(1)	≤ 1.9	0.031(1)	1.0(1)	0.3(2)
2	0.180(1)	0.140(1)	≤ 2.1	0.041(1)	1.2(1)	0.4(1)
3	0.198(1)	0.170(1)	≤ 3.5	0.052(1)	1.8(1)	0.5(1)
4	0.192(1)	0.080(1)	≤ 1.4	0.023(1)	0.5(1)	0.2(1)
5	0.199(1)	0.110(1)	≤ 4.8	0.027(1)	1.0(1)	0.3(1)
6	0.145(1)	0.090(1)	≤ 3.6	0.033(1)	1.0(1)	0.3(1)
7	0.245(1)	0.200(1)	≤ 2.6	0.050(1)	2.6(1)	0.8(1)
8	0.204(1)	0.190(1)	≤ 3.2	0.033(1)	0.8(1)	0.3(1)
9	0.332(1)	0.160(1)	≤ 2.7	0.032(1)	2.2(1)	0.5(1)
10	0.226(1)	0.140(1)	≤ 2.4	0.037(1)	1.4(1)	0.5(1)
11	0.093(1)	0.060(1)	≤ 2.7	0.033(1)	0.5(1)	0.2(1)
12	0.398(1)	0.130(1)	≤ 4.5	0.024(1)	1.5(1)	0.5(1)

Таблица 12. Изотопный состав цезия (мас%)

Номер образца	^{133}Cs	^{134}Cs	^{135}Cs	^{137}Cs
1	46.69(13)	0.48(1)	13.65(17)	39.18(18)
2	44.64(1)	0.52(1)	13.68(1)	41.16(1)
3	44.83(5)	0.58(1)	13.55(6)	41.04(3)
4	59.04(20)	0.24(3)	11.06(9)	29.66(17)
5	45.01(9)	0.47(1)	14.49(6)	40.03(10)
6	44.90(6)	0.49(1)	14.35(4)	40.26(8)
7	44.65(9)	0.63(2)	13.86(4)	40.86(10)
8	44.76(10)	0.62(7)	13.47(2)	41.15(7)
9	45.00(6)	0.47(1)	15.61(5)	38.92(4)
10	44.11(3)	0.49(1)	15.06(2)	40.34(3)
11	44.28(2)	0.55(1)	14.60(4)	40.57(1)
12	44.24(7)	0.39(3)	17.38(5)	38.00(3)

Таблица 13. Массовое содержание изотопов цезия (кг/т U)

Номер образца	^{133}Cs	^{134}Cs	^{135}Cs	^{137}Cs
1	1.02(8)	0.0105(8)	0.30(2)	0.86(7)
2	1.02(8)	0.0119(9)	0.31(2)	0.94(7)
3	1.08(8)	0.0140(11)	0.33(3)	0.99(8)
4	1.76(14)	0.0072(6)	0.33(3)	0.89(7)
5	1.02(8)	0.0107(9)	0.33(3)	0.91(7)
6	0.82(6)	0.0089(7)	0.26(2)	0.73(6)
7	1.32(10)	0.0187(15)	0.41(3)	1.21(9)
8	1.02(8)	0.0141(11)	0.31(2)	0.94(7)
9	1.80(14)	0.0188(15)	0.63(5)	1.56(12)
10	1.10(8)	0.0122(10)	0.38(3)	1.01(8)
11	0.51(4)	0.0064(5)	0.17(1)	0.47(4)
12	1.59(12)	0.0140(11)	0.62(5)	1.36(10)

Таблица 14. Изотопный состав эрбия (мас%)

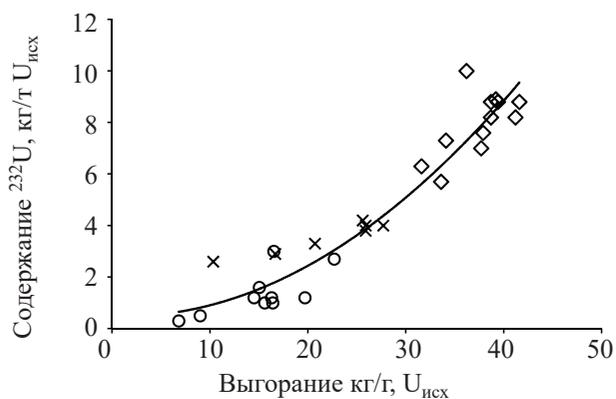
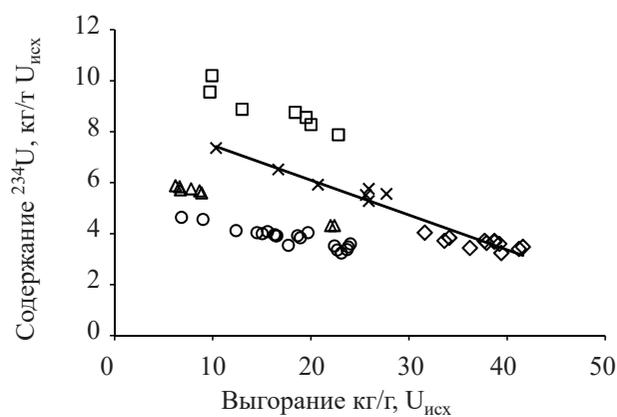
Номер образца	^{162}Er	^{164}Er	^{166}Er	^{167}Er	^{168}Er	^{170}Er
1	0.17(2)	1.57(8)	31.40(15)	0.80(3)	51.82(15)	14.23(8)
2	0.14(3)	1.45(7)	29.15(22)	0.63(3)	53.83(28)	14.80(21)
3	0.16(5)	1.45(4)	28.99(11)	0.83(4)	53.93(20)	14.64(11)
4	0.17(2)	1.40(6)	30.12(20)	0.87(5)	52.78(13)	14.66(4)
5	0.14(2)	1.40(5)	29.52(20)	0.76(4)	51.50(49)	16.68(16)
6	0.13(1)	1.40(3)	29.01(2)	0.65(2)	54.07(10)	14.75(5)
7	0.14(5)	1.56(13)	29.33(31)	0.66(8)	53.74(21)	14.56(29)
8	0.15(9)	1.57(7)	29.09(23)	0.69(2)	53.79(22)	14.72(7)
9	0.17(3)	1.43(2)	30.11(11)	0.70(4)	52.87(7)	14.72(4)
10	0.16(2)	1.40(2)	29.48(6)	0.61(4)	53.59(10)	14.76(4)
11	0.17(2)	1.44(2)	29.29(15)	0.59(1)	53.78(10)	14.73(9)
12	0.14(2)	1.41(4)	30.99(20)	0.76(3)	51.93(43)	14.78(14)

Таблица 15. Выгорание изотопов ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu и полное выгорание топлива, определенное методом тяжелых атомов (МТА) и по накоплению продуктов деления (ПД), кг/т U

Номер образца	МТА					ПД	
	^{235}U	^{238}U	^{239}Pu	^{241}Pu	суммарное выгорание	$F_{^{145+146}\text{Nd}}$	$F_{^{148}\text{Nd}}$
1	17.2	0.6	16.2	2.1	36.1 (4)	39.1 (16)	37.9(15)
2	18.1	0.7	18.5	2.6	39.9 (4)	40.5 (17)	38.7(15)
3	18.2	0.7	19.7	2.8	41.4 (4)	40.7 (17)	41.6(16)
4	17.4	0.6	13.5	1.5	33.0 (3)	36.2 (15)	33.6(13)
5	18.1	0.7	16.5	2.0	37.3 (4)	40.8 (17)	37.7(15)
6	18.1	0.7	17.6	2.2	38.6 (4)	41.1 (17)	38.7(16)
7	18.6	0.8	20.1	2.8	42.3 (4)	44.3 (18)	41.2(16)
8	18.3	0.7	19.0	2.7	40.7 (4)	39.2 (16)	39.4(16)
9	17.8	0.6	15.6	1.8	35.8 (4)	36.5 (15)	34.1(14)
10	18.0	0.7	17.4	2.1	38.2 (4)	41.0 (17)	39.2(15)
11	18.0	0.7	16.3	2.0	37.0 (4)	39.8 (16)	36.2(15)
12	17.4	0.5	12.6	1.2	31.7 (3)	30.8 (13)	31.6(13)

Таблица 16. Основные характеристики анализируемых образцов

Работа	Начальное содержание ^{235}U в образце топлива, %	Условное обозначение на рис. 4–12	Примечание
Данная работа [10]	2.6	Ромбики	Содержание выгорающего поглотителя на основе Er_2O_3 0.41%
	1.8	Кружки	
	2.0	Треугольники	–
	2.02	Крестики	Регенерированное урановое топливо с начальным содержанием ^{236}U 0.135%
	2.09	Квадратики	Регенерированное урановое топливо с начальным содержанием ^{236}U 0.38%

**Рис. 4.** Зависимость содержания ^{232}U в ОЯТ от величины выгорания топлива. Условные обозначения см. табл. 16; то же для рис. 5–12.**Рис. 5.** Зависимость содержания ^{234}U в ОЯТ от величины выгорания топлива.

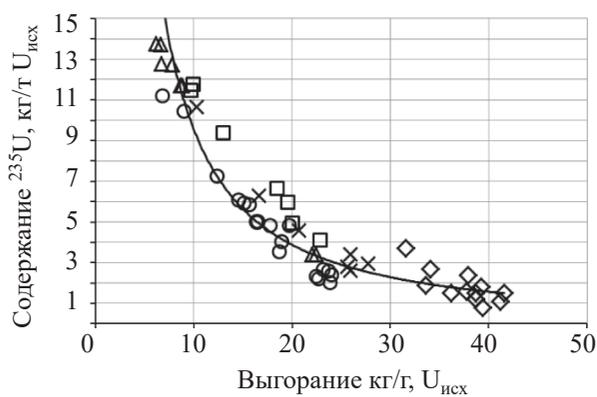


Рис. 6. Зависимость содержания ^{235}U в ОЯТ от величины выгорания топлива.

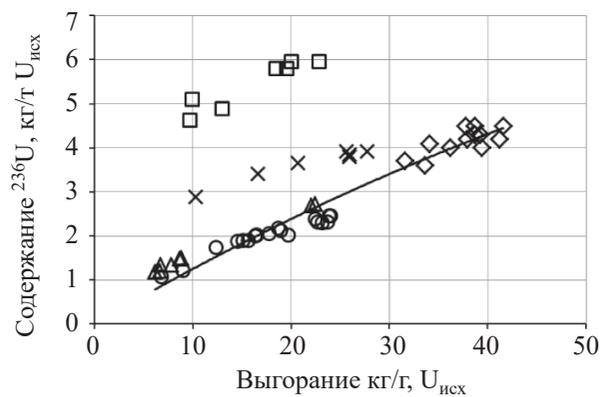


Рис. 7. Зависимость содержания ^{236}U в ОЯТ от величины выгорания топлива.

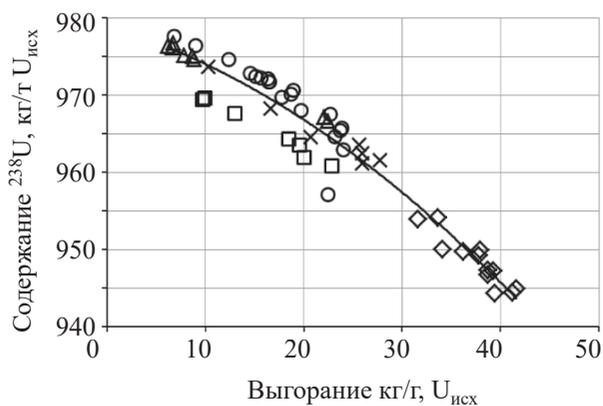


Рис. 8. Зависимость содержания ^{238}U в ОЯТ от величины выгорания топлива.

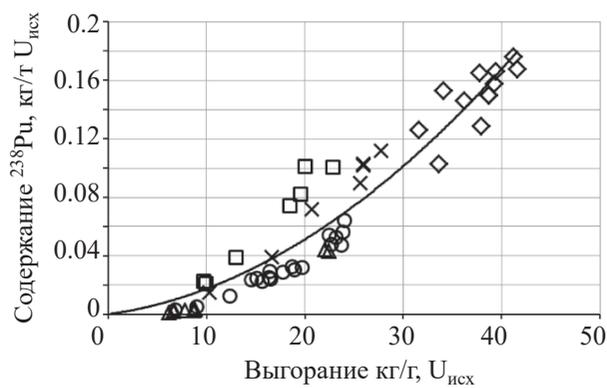


Рис. 9. Зависимость содержания ^{238}Pu в ОЯТ от величины выгорания топлива.

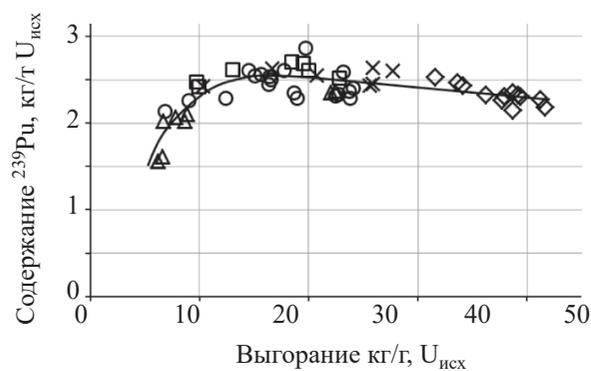


Рис. 10. Зависимость содержания ^{239}Pu в ОЯТ от величины выгорания топлива.

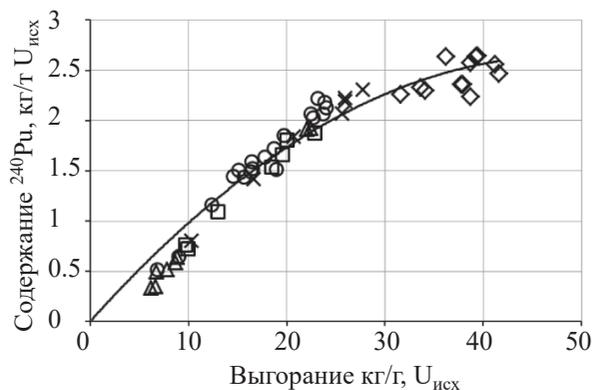


Рис. 11. Зависимость содержания ^{240}Pu в ОЯТ от величины выгорания топлива.

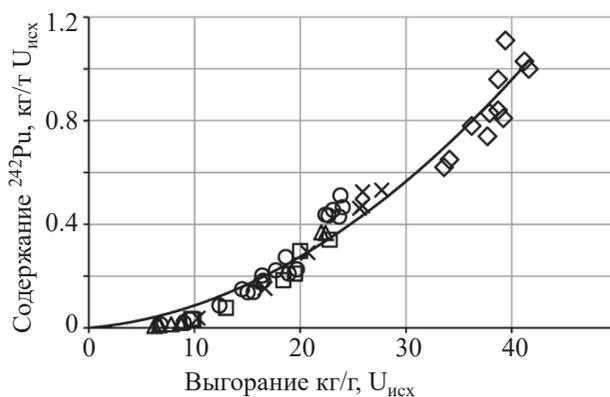


Рис. 12. Зависимость содержания ^{242}Pu в ОЯТ от величины выгорания топлива.

ва представлены на рис. 4–12. Видно, что данные, полученные в настоящей работе, дополняют корреляционные кривые в области больших величин глубины выгорания ОЯТ. Кроме того, представленные экспериментальные результаты хорошо согласуются с расчетными данными, приведенными в работах [11, 12].

Отдельно стоит отметить хорошую сходимость результатов по массовому содержанию ^{232}U в ОЯТ (рис. 4). Накопление этого нуклида является одним из ограничивающих факторов при рециклировании облученного ядерного топлива, поскольку в цепочке распада ^{232}U образуется ^{208}Tl , испускающий γ -кванты с энергией 2.6 МэВ [13, 14]. Для оценки радиационной безопасности и дозовой нагрузки на персонал при работе с регенированным ядерным топливом, установления возможного числа рециклов необходимо знание зависимости накопления ^{232}U от величины выгорания. Кроме того, содержание ^{232}U в ОЯТ невелико и находится на уровне 0.1–1 мг/г, вследствие чего его количественное определение основано на многостадийной процедуре выделения [5].

Разница в накоплении нуклидов ^{234}U , ^{236}U (рис. 5 и 7), вероятна, связана с анализом в работе [10] регенированного ОЯТ, в котором изначально содержался нуклид ^{236}U . Основным источником накопления ^{236}U в ОЯТ является захват нейтрона ядром ^{235}U [12], поэтому с ростом величины начального обогащения уранового оксидного топлива содержание ^{236}U в нем будет возрастать. Кроме того, при обогащении оксидного уранового топлива помимо накопления ^{235}U происхо-

дит накопление изотопа ^{234}U . Поскольку образец ОЯТ, проанализированный в данной работе, имел более высокую величину начального обогащения по ^{235}U , содержание ^{234}U в облученном образце совпало с его содержанием, полученным в работе [10] для регенированного уранового топлива с начальным содержанием ^{236}U 0.135%.

Корреляционные зависимости накопления нуклидов плутония от глубины выгорания ядерного топлива, представленные на рис. 9–12, свидетельствуют о сходимости результатов радиохимического анализа, полученных в настоящей работе и работе [10]. Вместе с тем, экспериментальные данные по массовому содержанию ^{238}Pu выше расчетных значений, представленных в работе [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен радиохимический анализ 12 образцов облученного ядерного топлива РБМК-1000. Определены изотопный состав, массовое содержание нуклидов U, Pu, Am, Cm, Nd, Cs. Рассчитана величина выгорания методом тяжелых атомов и по накоплению продуктов деления. Сопоставление полученных данных с экспериментальными и расчетными результатами, приведенными в других работах, подтверждает хорошую сходимость массового содержания нуклидов U и Pu от величины выгорания ОЯТ.

Результаты, представленные в настоящей работе, могут быть использованы при разработке экспрессных неразрушающих методов контроля выгорания, оценки нуклидного состава ОЯТ, для уточнения топливных и трансмутационных кодов, сечения образования минорных актинидов, обоснования безопасности переработки и хранения ОЯТ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерин Е.А., Курриянов В.Н., Незговоров Н.Ю. и др. // Тез. докл. VII Рос. конф. «Радиохимия-2012». Димитровград, 15–19 октября 2012 г. С. 427.
2. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю. и др. //

- Радиохимия. 2017. Т. 59, № 4. С. 325–330.
3. *Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю.* // Тез. докл. IX Рос. конф. с международным участием «Радиохимия 2018». СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 188.
 4. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Баранов А.Ю.* // Радиохимия, 2020, том 62, № 1. С. 66–72
 5. *Ерин Е.А., Момотов В.Н., Баранов А.А. др.* // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 53–58.
 6. ASTM E 244–80: Standard Test Method for Atom Percent Fission in Uranium and Plutonium Fuel (Mass Spectrometric Method). 1995.
 7. ASTM E 321-96: Standard Test Method for Atom Percent Fission in Uranium and Plutonium Fuel (Neodymium-148 Method).
 8. *Koyama Sh., Osaka M., Sekine T.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2003. Vol. 40, N 12. P. 998–1013.
 9. *Галанин А.Д.* Введение в теорию ядерных реакторов на тепловых нейтронах. М.: Энергоиздат, 1990.
 10. *Макарова Т.П., Бибичев Б.А., Домкин В.Д.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 4. С. 361–370.
 11. *Barkauskas V., Plukienė R., Plukis A., Remeikis V.* // Lithuan. J. Phys. 2017. Vol. 57, N 1. P. 42–53.
 12. *Murphy B.D.* ORIGEN–ARP: Cross Section Libraries for the RBMK-1000 System: ORNL/TM-2006/139. Oak Ridge, Tenn.: Oak Ridge National Laboratory, Nov. 2006.
 13. *Матвеев Л.В., Центер Э.М.* Уран-232 и его влияние на радиационную обстановку в ядерном топливном цикле. М.: Энергоатомиздат, 1985. 72 с.
 14. *Kang J., Hippel F.N.* // Sci. Global Secur. 2001. Vol. 9. P. 1–32.

МЕТОД ТРИТИЕВОГО ЗОНДА В ИССЛЕДОВАНИИ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ЛИЗОЦИМА НА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

© 2021 г. М. Г. Чернышева^{а,*}, Г. А. Бадун^а, А. В. Синолиц^а, А. В. Егоров^а, Т. Б. Егорова^а,
А. Г. Попов^а, А. Л. Ксенофонтов^б

^а Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

^б Институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 40

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

Получена 10.10.2019, после доработки 06.11.2019, принята к публикации 13.11.2019

С помощью меченного тритием лизоцима определена его адсорбция на поверхности наноалмазов детонационного синтеза. Обнаружено, что количество адсорбированного белка зависит от заряда поверхности наноалмазов. На исходных положительно заряженных наноалмазах образуется монослойное покрытие, а на отрицательно заряженных наноалмазах, полученных из исходных в результате отжига на воздухе, адсорбция возрастала в 4–5 раз. По данным ИК спектроскопии, в результате адсорбции лизоцима уменьшается количество петель и поворотов в структуре белка при адсорбции на двух типах наноалмазов. С помощью тритиевого зонда не обнаружено существенной разницы в структуре молекулы белка при адсорбции на наноалмазах с разным функциональным составом поверхности, и ориентация молекул в поверхностном слое оказалась одинаковой: участки белка, содержащие аминокислотные остатки фенилаланина, контактируют с сорбентом, а аминокислотные остатки пролина, входящие в состав петель, находятся на поверхности адсорбционного слоя.

Ключевые слова: тритиевый зонд, лизоцим, наноалмазы, адсорбция.

DOI: 10.31857/S0033831121020118

ВВЕДЕНИЕ

Обработка атомарным тритием органических мишеней сложного состава с последующим анализом распределения трития по компонентам мишени является информативным методом для определения структуры белковой оболочки вирусов [1, 2], структурной организации молекул в адсорбционных слоях на границе раздела водный раствор–воздух [3, 4]. В данной работе такой подход впервые применен для анализа структуры белка в адсорбционном слое, образовавшемся на межфазной границе водный раствор–твердое тело.

В качестве твердой подложки использовали наноалмазы детонационного синтеза (ДНА). Отметим, что в настоящее время ДНА активно используются в научных исследованиях, поскольку их уникальные свойства, такие как наличие алмазного ядра размером 4–6 нм и высокая удельная поверхность с большим количеством различных функциональных групп, открывают перспективы использования этого материала в различных сферах, включая косметологию и медицину [5–9]. Поэтому изучение взаимодействия белков с наноалмазами и строения образующихся адсорбционных слоев является актуальной научной задачей. Обра-

зование белковой «короны» на поверхности ДНА определяется рядом факторов, такими как набор функциональных групп на поверхности, размер частиц ДНА в суспензии, их поверхностный заряд, заряд белковой глобулы, а также рН и ионная сила среды. В ряде работ показано, что образование адсорбционных комплексов между белком и поверхностью ДНА в случаях одноименно заряженных сорбента и сорбата, а также для случая нейтрально заряженного ДНА происходит преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий [10, 11]. Наряду с этим существуют работы, в которых сказано об электростатическом механизме образования адсорбционного комплекса белок–наноалмаз [12, 13].

Таким образом, несмотря на интерес к ДНА и, в частности, к его биологическому применению, ряд вопросов, касающихся взаимодействия ДНА с белками, до сих пор неясен. В работе использовали лизоцим куриного яйца, поскольку данный белок мало подвержен денатурации при адсорбции [13, 14] и хорошо изучен, в том числе с помощью тритиевого зонда, в составе адсорбционных слоев, образованных на границе раздела фаз водный раствор–воздух [3, 4, 15]. Белок в водных растворах при нейтральных значениях рН имеет положительный заряд. Целью настоящего исследования было выявить влияние поверхностного заряда алмазных наночастиц на адсорбцию лизоцима и специфику организации получаемых адсорбционных слоев.

Таблица 1. Характеристики наноалмазов

Наноалмаз	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Основные полосы в ИК спектре	Отнесение ИК полос, по данным работы [19]	ζ-Потенциал в воде, мВ
Aldrich	280	Широкая полоса 3400 2800–2900 1730 1630 1100	ОН-группы воды СН ₂ - и СН ₃ -группы С=О карбонил Вода С–О–С	37 ± 5
PlasmaChem	250	Широкая полоса 3400 2800–2900 1795 слабый сигнал 1723 1631 1452 1319 1117 1063	ОН-группы воды СН ₂ - и СН ₃ -группы С=О лактон С=О карбонил Вода СН _x асимметрические С=О депротонированный карбоксил С–О–С С–О гидроксил	21 ± 3
AdamasNano	270	Широкая полоса 3400 2800–2900 1723 1631 1319 1117	ОН-группы воды СН ₂ - и СН ₃ -группы С=О карбонил Вода С=О депротонированный карбоксил С–О–С	27 ± 3
Aldrich подвергнутые отжигу на воздухе	280	Широкая полоса 3400 2800–2900 1790 1630 слабый сигнал 1269 1112	ОН-группы воды СН ₂ - и СН ₃ -группы С=О лактон Вода С–О эфир, эпоксигруппа С–О–С	–46 ± 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали лизоцим куриного яйца (MP Biomedicals). Тритиевую метку в лизоцим для исследования его адсорбции на наноалмазах вводили с помощью метода термической активации трития [16]. Для удаления трития из лабильных положений молекулы использовали диализ через мембраны с диаметром пор 12 кДа против фосфатного буферного раствора (0.018 М, рН 7.3 ± 0.1). [³H]Лизоцим выделяли методом эксклюзионной хроматографии с использованием ВЭЖХ системы Waters (Breeze) на колонке Suerdex200 Increase 10/300 GL (GE Healthcare), в качестве подвижной фазы использовали фосфатно-солевой буфер (рН 7.3 ± 0.1). Детектирование проводили по УФ поглощению при длине волны 280 нм, радиоактивность элюата измеряли с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра RackBeta 1215. Очищенный [³H]лизоцим обладал удельной радиоактивностью 1 Ки/г.

Порошки наноалмазов производства компаний Aldrich, PlasmaChem (Германия), AdamasNano (США) использовали как без дополнительной обработки, так и после отжига на воздухе при 450°С в течение 1 ч [17]. Наноалмазы характеризовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии и ИК спектроскопии, удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Методики характеристики наноалмазов были описаны ранее [17, 18]. Основные характеристики использованных наноалмазов приведены в табл. 1.

Порошки ДНА суспензировали в воде по разработанной ранее методике [18]. Суспензии характе-

ризовали с помощью метода динамического светорассеяния и определяли распределение частиц по размеру и распределение электрокинетического потенциала.

Адсорбция лизоцима на наноалмазах. К суспензии ДНА, содержащей 1 мг твердой фазы, добавляли раствор меченного тритием лизоцима до конечной удельной радиоактивности 1.5 мКи/л и концентрации от 0.4 до 4 г/л раствора. Суспензии инкубировали в течение 48 ч, затем осаждали центрифугированием и измеряли активность надосадочного раствора. Осадок декантировали, промывали водой, суспендировали в сцинтилляционной жидкости Ultima Gold (Perkin Elmer) и измеряли активность [17, 18]. Значения равновесной концентрации лизоцима и его количество на ДНА рассчитывали по уравнениям (1) и (2) соответственно:

$$c = \frac{I_1}{\varepsilon \cdot V \cdot a_{\text{уд}}}, \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{I_2 - I_{\text{фон}}}{\varepsilon \cdot a_{\text{уд}} \cdot m_{\text{ДНА}}}, \quad (2)$$

где I_1 и I_2 – скорость счета надосадочного раствора и осадка ДНА соответственно, V – объем аликвоты надосадочного раствора, ε – эффективность регистрации β -излучения трития, $a_{\text{уд}}$ – молярная радиоактивность лизоцима, $m_{\text{ДНА}}$ – масса наноалмаза.

Определение структуры лизоцима на поверхности наноалмаза. По описанной выше методике получали адсорбционные комплексы ДНА–лизоцим, которые затем суспензировали в воде, наносили на стенки реакционного сосуда, замораживали жидким азотом и высушивали с помощью лиофилизации. Сосуд с готовой мишенью присоединяли к системе для работы с газообразным тритием,

Таблица 2. Значения параметров адсорбции в уравнении, аналогичном уравнению Ленгмюра, для необратимой адсорбции лизоцима на наноалмазах

Наноалмаз	Максимальная адсорбция (Γ_{max}), мг/г	Константа адсорбции в уравнении Ленгмюра (A), л/г	R^2
Aldrich	452 ± 54	1.0 ± 0.4	0.934
PlasmaChem	321 ± 26	0.4 ± 0.1	0.981
AdamasNano	364 ± 32	0.4 ± 0.1	0.974
Aldrich, подвергнутые отжигу на воздухе	2060 ± 109	0.8 ± 0.1	0.992

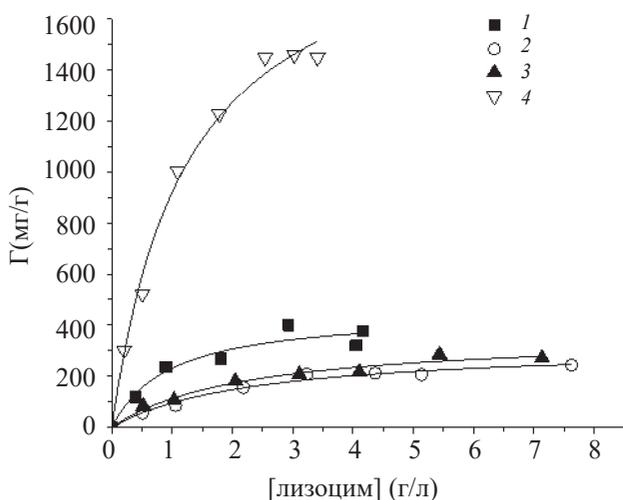


Рис. 1. Зависимость удельного содержания лизоцима в комплексе с ДНК от его равновесной концентрации в водном растворе. НанодIAMAZOVы Aldrich (1), PlasmaChem (2), AdamasNano (3) и Aldrich, подвергнутое отжигу на воздухе (4).

вакуумировали и обрабатывали атомами трития в следующих условиях: температура стенок реактора 25°C, температура атомизатора 1850 К, время обработки 10 с, давление трития 1 Па [16, 20]. После реакции мишень суспендировали в воде, выдерживали несколько часов и воду отгоняли на роторном испарителе для удаления обменного трития. Затем твердую фазу суспендировали в гидролизной смеси, состоящей из смеси соляной и трифторуксусной кислот в объемном соотношении 2 : 1 и содержащей 0.001% β-меркаптоэтанола. Полученную смесь переносили в стеклянную ампулу, запаивали и нагревали до 155°C в течение 1 ч. Отделяли раствор от осадка, дважды лиофилизывали, а лиофилизат растворяли в 0.1 н. HCl. Аминокислотный анализ проводили на анализаторе Amino Acid Analyzer Hitachi L-8800 с определением количества аминокислот [21] и их активности с помощью проточного счетчика Radiomatic 150TR Flow Scintillation Analyzer (Packard Instrument Co., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Меченный тритием лизоцим использовали для получения изотерм адсорбции белка на поверхности нанодIAMAZOV. Отметим, что адсорбция лизоцима на ДНК, не подвергнутого окислению, мало изменяла концентрацию белка в растворе, и ее определение с приемлемой точностью по изменению активности

раствора или с помощью спектрофотометрии оказалось невозможным. Поэтому в работе определяли только связывание лизоцима с ДНК, который не удаляется при промывке осадка водой в течение 1–2 ч. Данные представлены на рис. 1.

Зависимости удельного содержания лизоцима в комплексе с ДНК от его объемной концентрации были описаны уравнением, аналогичным уравнению Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{cA}{1 + cA}$$

Здесь c – концентрация вещества в растворе, Γ и Γ_{\max} – адсорбция при концентрации c и максимальная адсорбция соответственно, A – константа.

Рассчитанные параметры приведены в табл. 2, а результат аппроксимации показан сплошной линией на рис. 1.

Для всех исходных нанодIAMAZOV адсорбция лизоцима была близка, однако после отжига на воздухе у ДНК Aldrich изменялся электрокинетический потенциал в воде с положительного на отрицательный (табл. 1), что увеличивало адсорбцию лизоцима в 4.5 раза.

Для оценки величины удельного покрытия частиц нанодIAMAZOVA белком надо принимать во внимание структуру агрегатов, существующих в водном растворе [22]. По данным метода динамического светорассеяния, в водном растворе средний диаметр наночастиц составляет 150 ± 30 нм, и они состоят из алмазных зерен диаметром 5 нм. По данным БЭТ, средний диаметр пор исходного нанодIAMAZOVA Aldrich составляет 10 нм, а отожженного – 11 нм, так как отжиг приводит к деагломерации нанодIAMAZOV [23]. Для двух типов нанодIAMAZOVA основная часть пор имеет диаметр более 20 нм и доступна для адсорбции лизоцима, размер глобулы которого $3 \times 3 \times 4.5$ нм. Известно, что при плотной упаковке и вертикальной ориентации молекул (большая ось молекулы перпендикулярна поверхности) лизоцим занимает на поверхности 9.0 нм^2 , а при горизонтальной ориентации – 13.5 нм^2 [24]. Тогда удельное покрытие поверхности при максимальной адсорбции на исходном нанодIAMAZOVA составит 1.5 мг/г , и на одну молекулу будет приходиться 16 нм^2 . Можно предположить, что при адсорбции лизоцима на исходных ДНК образуется адсорбционный слой с плотной упаковкой и ориентацией молекул параллельно поверхности.

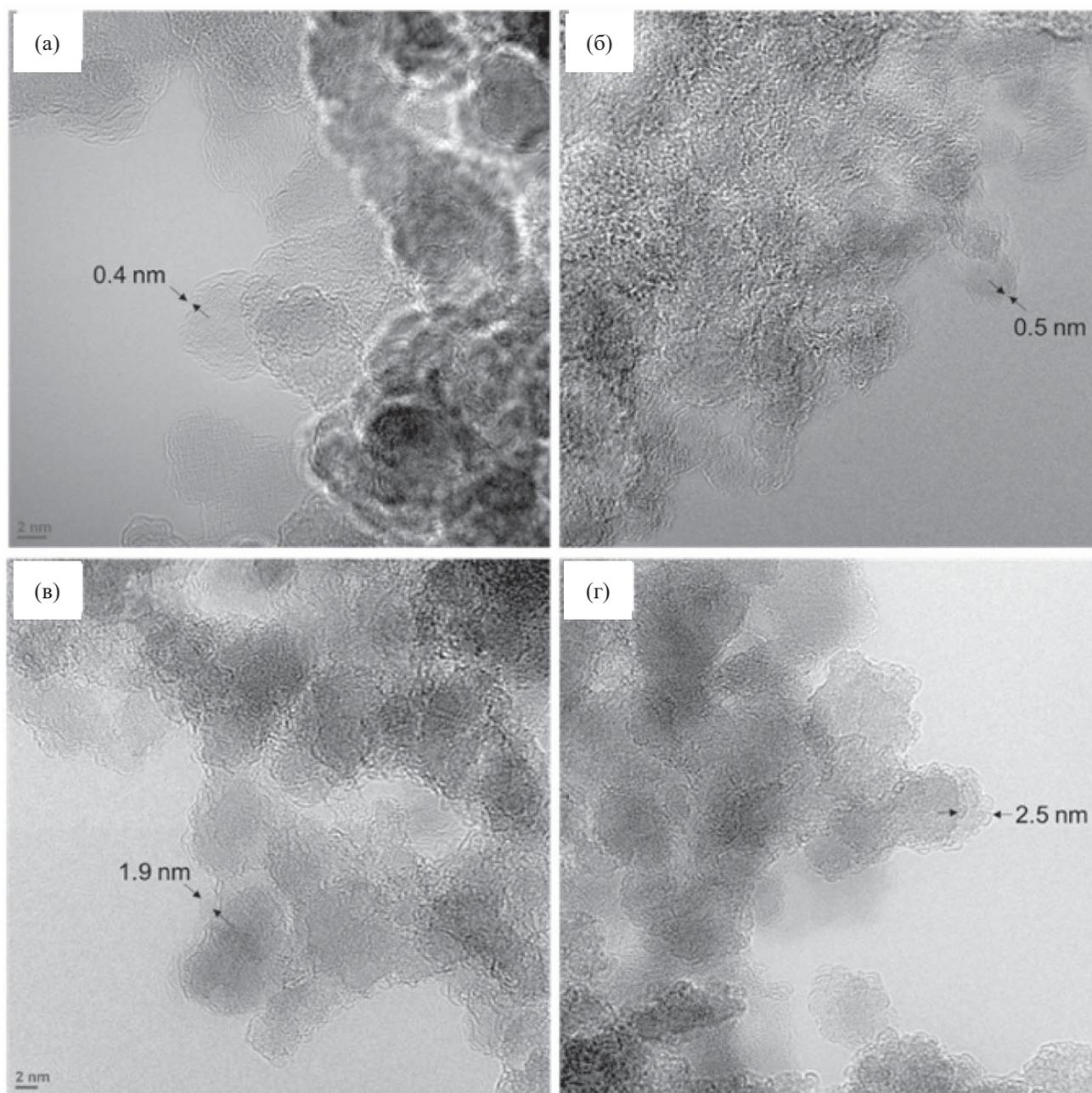


Рис. 2. ПЭМ изображения нанодIAMONДОВ и комплексов нанодIAMONД-ЛИЗОЦИМ. (а) нанодIAMONД (Aldrich); (б) нанодIAMONД (Aldrich) подвергнутый отжигу; (в) ДНА-ЛИЗОЦИМ; (г) ДНА (отожженный)-ЛИЗОЦИМ.

На отожженном нанодIAMONДЕ Aldrich при максимальной адсорбции 2060 мг/г удельное покрытие достигает 7.1 мг/м², что соответствует образованию полислоев. Действительно, «корона» белка на отожженном на воздухе нанодIAMONДЕ обнаружена с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2).

Изменения структуры лизоцима при его адсорбции на поверхности нанодIAMONДОВ можно оценить из ИК спектра (рис. 3).

Полосы в ИК спектрах при 1662 и 1527 см⁻¹ соответствуют колебаниям связей амид I и амид II соответственно [25–27]. Полоса при 1662 см⁻¹ чувствительна к изменениям вторичной структуры,

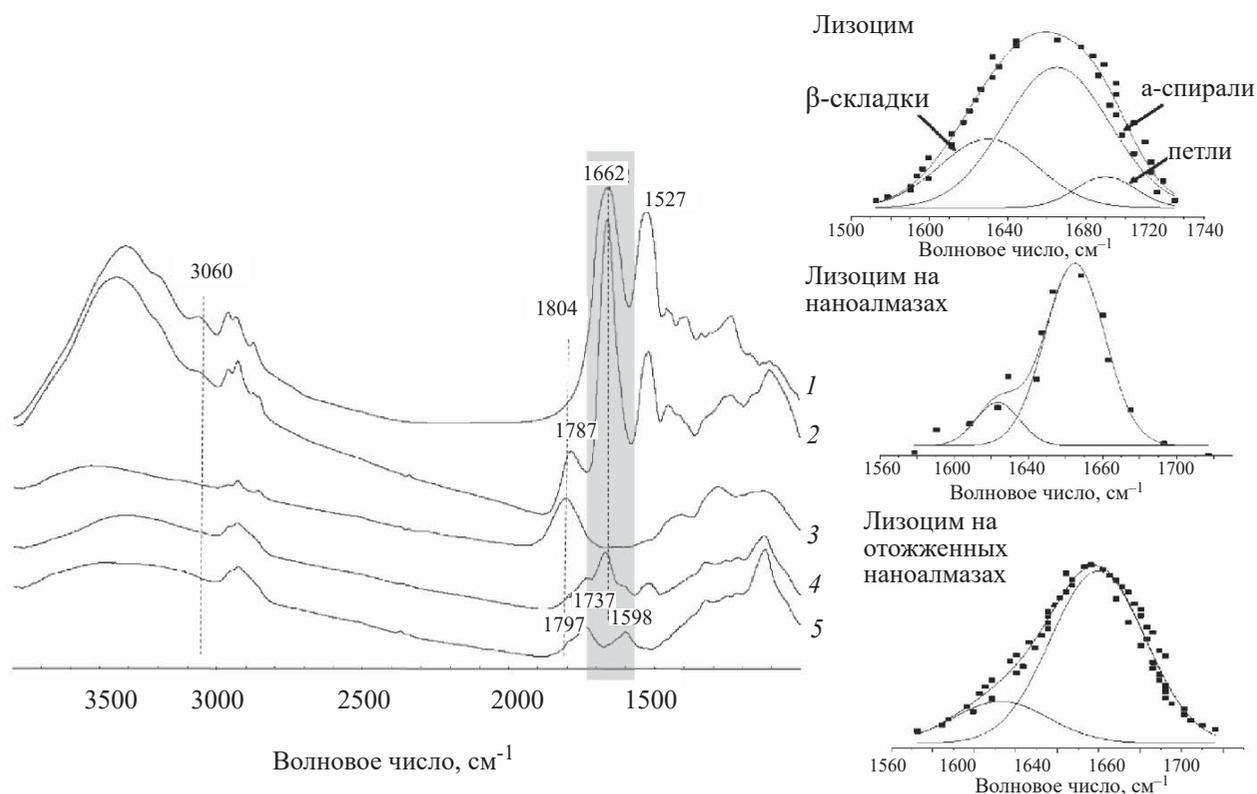


Рис. 3. ИК-спектры лизоцима (1) и его адсорбционных комплексов с нанодиамазами: (2) лизоцим – отожженный нанодиамаз, (3) отожженный нанодиамаз, (4) лизоцим – нанодиамаз, (5) нанодиамаз. Справа приведено разложение полосы при 1662 см^{-1} на компоненты, отвечающие определенным структурным элементам белка.

поэтому этот сигнал можно разложить на компоненты, отвечающие тем или иным структурным элементам белка [26, 28]. Наши результаты свидетельствуют об изменениях в структуре белка, когда он адсорбируется как на положительных, так и на отрицательных ДНА: адсорбция на обоих типах поверхностей приводит к изменению конформации петель. Кроме того, сдвиг полосы при 1804 см^{-1} отожженных ДНА до 1787 см^{-1} после адсорбции лизоцима указывает на взаимодействие поверхностных карбоксильных групп с положительно заряженными сайтами белка.

Для определения ориентации белка на поверхности нанодиамазов адсорбционные комплексы лизоцим–нанодиамаз и лизоцим–отожженный нанодиамаз подвергли обработке атомами трития и провели анализ распределения трития по аминокислотам после тотального гидролиза белка (рис. 4).

Распределение трития по типам аминокислотных остатков для исходного и отожженного нано-

алмаза оказалось сходным, что позволяет предположить отсутствие принципиальной разницы в структурной организации адсорбционных слоев. Информацию об ориентации молекулы относительно поверхности можно получить, анализируя отношение молярных активностей фенилаланина и пролина, которые располагаются на разных участках глобулы [рис. 4, (б)] [15]. Для поверхностей обоих типов удельная активность фенилаланина была пренебрежимо мала по сравнению с активностью пролина. Аминокислотные остатки пролина входят в состав петель, структура которых из данных, полученных методом ИК спектроскопии, меняется при адсорбции на алмазной поверхности (рис. 4). Можно предположить, что молекулы белка взаимодействуют с нанодиамазами участками, содержащими фенилаланин, а аминокислотные остатки пролина, входящие в состав петель, остаются на поверхности адсорбционного слоя.

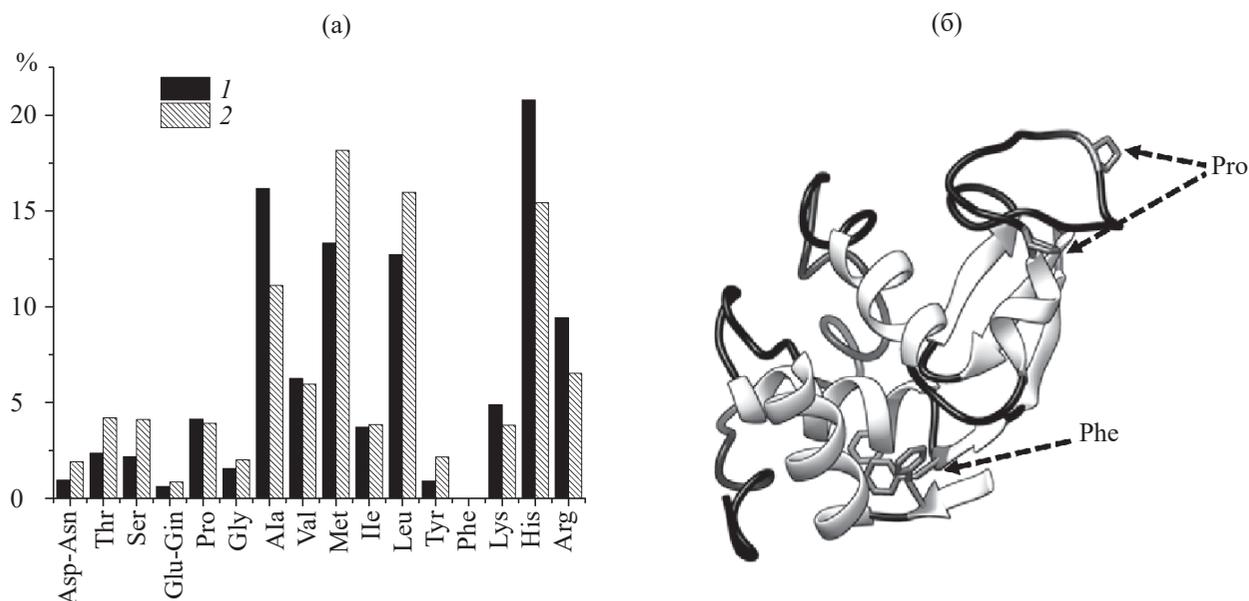


Рис. 4. Распределение радиоактивности трития, нормированное на радиоактивность белка, в аминокислотных остатках лизоцима при реакции с адсорбционными комплексами лизоцима на исходном (1) и отожженном (2) наноалмазах (а). Структура лизоцима (PDB 6LYZ), в которой выделены аминокислотные остатки фенилаланина (Phe) и пролина (Pro), а также черным цветом отмечены петли (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование с применением меченных тритием соединений как радиоактивных индикаторов с целью определения состава комплекса лизоцим–ДНА и с обработкой атомным тритием комплексов с целью получения информации об их структурной организации показало, что устойчивый комплекс лизоцим–ДНА образуется даже на положительно заряженных частицах ДНА. При этом происходит образование плотного адсорбционного слоя, заполняющего как внешнюю поверхность, так и внутренние поры частиц. При использовании отожженных на воздухе частиц ДНА связывание лизоцима увеличивалось до образования полислоев белка на поверхности частиц. Вместе с тем расположение молекул лизоцима в слое не зависело от заряда частиц с преимущественной ориентацией каталитическим центром фермента наружу. Полученный результат стимулирует изучение ферментативной активности лизоцима в составе рассматриваемого комплекса, что поможет выявить некоторые особенности поведения наночастиц в живых орга-

низмах и откроет новые перспективы их применения в медицине.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00985-а, 18-33-20147-мол-а-вед).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nemykh M.A. et al. // *Virology*. 2008. Vol. 373, N 1. P. 61–71.
2. Ksenofontov A.L. et al. // *PLoS One* 2019. Vol. 14, N 5. P. e0216905.
3. Chernysheva M.G. et al. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2018. Vol. 537. P. 351–360.
4. Lukashina E.V., Badun G.A., Chulichkov A.L. // *Biomol. Eng.* 2007. Vol. 24, N 1 Spec. issue. P. 125–129.
5. Schrand A.M. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. Vol. 111, N 1. P. 2–7.

6. Wehling J. *et al.* // ACS Nano. 2014. Vol. 8, N 6. P. 6475–6483.
7. Schrand A.M., Hens S.A.C.C., Shenderova O.A. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2009. Vol. 34, N 1–2. P. 18–74.
8. Долматов В.Ю. и др. // ФТТ. 2004. Т. 46, № 4. С. 596–600.
9. Яковлев Р.Ю. и др. // Рос. хим. журн. 2012. Т. 56, № 3–4. С. 114–125.
10. Wang H.D. *et al.* // Nanotechnology. 2011. Vol. 22, N 14. P. 145703.
11. Eldawud R. *et al.* // Nanotechnology. 2016. Vol. 27, N 8. P. 085107.
12. Huang L.-C.L.C.L., Chang H.-C.C. // Langmuir. 2004. Vol. 20, N 14. P. 5879–5884.
13. Aramesh M. *et al.* // Nanoscale. 2015. Vol. 7, N 13. P. 5726–5736.
14. Nepal D., Geckeler K.E. // Small. 2006. Vol. 2, N 3. P. 406–412.
15. Chernysheva M.G. *et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2017. Vol. 520. P. 1–8.
16. Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. // Radiochim. Acta. 2012. Vol. 100, N 6. P. 401–408.
17. Chernysheva M.G. *et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2019. Vol. 565. P. 25–29.
18. Chernysheva M.G., Myasnikov I.Y., Badun G.A. // Diam. Relat. Mater. 2015. Vol. 55. P. 45–51.
19. Petit T., Puskar L. // Diam. Relat. Mater. 2018. Vol. 89. P. 52–66.
20. Badun G.A. *et al.* // Radiochim. Acta. 2014. Vol. 102, N 10. P. 941–946.
21. Лукашина Е.В. и др. // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 1. С. 78–82.
22. Wang H.-D. *et al.* // Nanotechnology. 2011. Vol. 22, N 14. P. 145703.
23. Dideikin A.T. *et al.* // Carbon. 2017. Vol. 122. P. 37–745.
24. Lu J.R., Su T.J., Howlin B.J. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103, N 28. P. 5903–5909.
25. Boyaci I.H. *et al.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5, N 70. P. 56606–56624.
26. Miller L.M., Bourassa M.W., Smith R.J. // // Biochim. Biophys. Acta - Biomembr. Elsevier B.V., 2013. Vol. 1828, N 10. P. 2339–2346.
27. Yeung P.S.W., Eskici G., Axelsen P.H. // Biochim. Biophys. Acta–Biomembr. 2013. Vol. 1828, N 10. P. 2314–2318.
28. Kretlow A. *et al.* // Biochim. Biophys. Acta–Biomembr. 2006. Vol. 1758, N 7. P. 948–959.

РАЗДЕЛЕНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИОНУКЛИДОВ НА АНИОНООБМЕННОМ КАРТРИДЖЕ QMA LIGHT ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ^{18}F

© 2021 г. В. О. Крот^{а,*}, С. Д. Бринкевич^а, Д. И. Бринкевич^а, А. А. Иванюкович^б

^а Белорусский государственный университет, 220030, Минск, пр. Независимости, д. 4

^б Белорусский государственный институт метрологии, Минск, Старовиленский тракт, д. 93

*e-mail: crot.vadik@yandex.ru

Получена 30.08.2019, после доработки 24.01.2020, принята к публикации 30.01.2020

Исследованы процессы сорбции и элюирования на анионообменном картридже QMA light долгоживущих радионуклидов, образующихся в ^{18}O в H_2O при облучении ниобиевой мишени с входным окном из сплава Navar на циклотроне Cyclone 18/9 НС. Показано, что свыше 90 % радионуклидов ^{51}Cr и ^{7}Be из облученной ^{18}O в H_2O сорбируется на анионообменном картридже QMA light. Радионуклиды $^{55,56,57,58}\text{Co}$, $^{52,54}\text{Mn}$ и ^{57}Ni проходят через картридж и поступают в флакон с ^{18}O в H_2O для последующей регенерации. Установлено, что около 30% радиоизотопов кобальта и марганца, а также ~7% хрома находятся в облученной ^{18}O в H_2O в составе твердых частиц размерами >5 мкм. Обнаружено, что основные дозообразующие радионуклиды хрома, марганца, кобальта и бериллия практически не десорбируются с QMA light при элюировании ^{18}F фторида комплексом K_2CO_3 с криптаном [2.2.2] в смеси ацетонитрил–вода, обеспечивая очистку от указанных радионуклидных примесей в 30–100 раз. Радиоизотопы Nb, Ta, Re и Tc количественно сорбируются на анионообменном картридже и большей частью (до 80% от суммарной активности) элюируются вместе с ^{18}F фторидом в реактор для синтеза. Обнаруженным закономерностям распределения долгоживущих радионуклидов предложено объяснение с учетом их химических форм нахождения в водных растворах и свойств используемых сорбентов.

Ключевые слова: позитронно-эмиссионная томография, радиофармпрепарат, ^{18}O в H_2O , ^{18}F фторид, радионуклидные примеси, QMA light.

DOI: 10.31857/S003383112102012X

Подавляющая доля радиофармпрепаратов (РФП), используемых в ПЭТ-диагностике, содержит в своем составе изотоп ^{18}F , который обладает удобным периодом полураспада и мягким спектром позитронного излучения. Наиболее распространенный метод получения указанного радионуклида – облучение высокоэнергетическими (18 МэВ) протонами обогащенной по кислороду ^{18}O (>95 %) воды. Помимо наработки целевого радионуклида ^{18}F ($T_{1/2} = 109.8$ мин) в результате выщелачивания продуктов протонной и нейтронной активации мишени происходит накопление в облучаемой ^{18}O в H_2O долгоживущих по отношению к ^{18}F радионуклидов (ДРН)

с периодом полураспада от 1 до 312 сут [1–11]. С облученной водой эти радионуклидные примеси попадают непосредственно в реактор радиохимического синтеза, что может приводить к снижению выходов синтеза меченых соединений [6, 9, 12], а также снижению радионуклидной чистоты РФП. Так, авторы работ [3, 7] наблюдали ДРН кобальта, хрома марганца, ниобия суммарной активностью 1.3 кБк в готовой лекарственной форме ^{18}F NaF. Интенсивное вымывание ДРН из мишени может приводить к увеличению дозовых нагрузок на радиохимический персонал, который извлекает отработанные материалы после синтеза из горячих камер,

а также инженерный персонал, ответственный за дозиметрию, учет и хранение радиоактивных отходов. В частности, в республиканском ПЭТ-центре (Минск, Беларусь) мощности эквивалентной дозы (МЭД) на расстоянии 10 см от флакона с $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ (объемом 10–12 мл) для регенерации после трех дней выдержки по мере активации мишени возрастали с 5 до 250 мкЗв/ч. При этом внутри горячей камеры с установленными в ней модулями Synthera (IBA, Бельгия) МЭД через сутки после синтеза превышала 80 мкЗв/ч и мало изменялась после поверхностной дезактивации оборудования.

Первым этапом очистки от ДРН при производстве меченных фтором-18 РФП является выделение целевого нуклида в форме $[^{18}\text{F}]\text{фторида}$ из облученной $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ посредством сорбции на анионообменном картридже. Литературных данных по разделению ДРН на этой стадии крайне мало [1, 8], причем исследования выполнены в основном для анионообменного картриджа Chromafix PS- HCO_3^- .

Целью настоящей работы является изучение разделения на анионообменном картридже QMA light ДРН, образующихся в $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ при облучении ниобиевой мишени с входным окном из сплава Navar на циклотроне Cyclone 18/9 HC в процессе производства наиболее массового РФП – 2- $[^{18}\text{F}]\text{фтордезоксиглюкозы}$ ($[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$). Идентификация радионуклидов и исследование процессов их массопереноса могут быть полезными для оптимизации процедур обращения с радиоактивными отходами в радиохимической лаборатории ПЭТ-центра, а также разработки корректирующих мероприятий для снижения дозовой нагрузки на персонал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радионуклид ^{18}F получали облучением мишеней Nirta Fluor (материал камеры – ниобий) с окнами из сплава Navar толщиной 25 мкм на циклотроне Cyclone 18/9 HC (IBA, Бельгия). Мишень заполняли 3.2 мл $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ с обогащением не менее 97% (Центр молекулярных исследований, Россия) и облучали протонами 90–130 мин при ионном токе 75–80 мкА. Более подробно условия получения ^{18}F описаны в работе [13].

Синтез меченных фтором-18 РФП выполняли на микрореакторном (Synthra RN Plus, Synthra GmbH, Германия) либо кассетном (Synthera, IBA, Бельгия)

модуле синтеза в соответствии с методиками, изложенными в работах [11, 14]. Использовали наборы реагентов производства AVX (Германия). Анионообменный картридж Sep-Pak Accell Plus QMA Light (Waters, США), содержащий 130 мг сорбента на картридж, с размерами частиц сорбента 37–55 мкм (далее по тексту – QMA Light) непосредственно перед синтезом переводили в гидрокарбонатную форму промыванием 5 мл 8.4%-ного раствора NaHCO_3 и далее 5 мл деионизованной воды. Для выделения $[^{18}\text{F}]\text{фторида}$ облученную $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ пропускали через QMA light со скоростью 5 мл/мин. Прошедшую через картридж облученную $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ собирали во флаконы для регенерации; флаконы удаляли из горячей камеры BBS1-SY (Comeser, Италия) не ранее чем через сутки после синтеза. Для элюирования $[^{18}\text{F}]\text{фторида}$ в реактор радиохимического синтеза использовали 600 мкл раствора, содержащего комплекс карбоната калия с криптаном [2.2.2] в смеси воды и ацетонитрила (60 : 40).

Активность γ -излучающих нуклидов в пропущенной через картридж облученной $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ для регенерации (в англоязычной литературе – recovered), а также на картриджах для твердофазной очистки на момент окончания синтеза определяли с использованием спектрометра с детектором на основе чистого германия в соответствии с методикой, изложенной в работах [10, 14] (детекторная система GEM40-83/DSPEC jr 2.0, энергетический диапазон 14.5–2911 кэВ, разрешение 0.182 кэВ/канал). Идентификацию ДРН проводили посредством соотношения энергий γ -квантов, определенных экспериментально, со значениями, приведенными в справочнике [15]. Из-за высокой активности ДРН измерения осуществляли не менее, чем через 2 сут после синтеза.

Процентную долю свободной ионной формы металлов рассчитывали с использованием значений констант устойчивости (β_i) фторидных и гидроксокомплексов, приведенных в табл. 1, при объемной активности $[^{18}\text{F}]\text{фторид-ионов}$ 2.59×10^{13} Бк/л (700 Ки/л) и нейтральном pH. Долю свободной ионной формы металла ($\phi(\text{Me}^{n+})$) в зависимости от концентрации соответствующего лиганда $c(\text{L})$ рассчитывали по формуле

$$\phi(\text{Me}^{n+}) = \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i c(\text{L})^i \right)^{-1}, \quad (1)$$

Таблица 1. Используемые в работе значения суммарных констант устойчивости (β_i) фторидных и гидроксо-комплексов, по данным работы [16]

Фторидные комплексы				
Катион	lg β_1	lg β_2	lg β_3	lg β_4
Be ²⁺	5.89	10.83	14.39	16.38
Cr ³⁺	5.20	8.54	11.02	–
Mn ³⁺	5.76	–	–	–
Гидроксокомплексы				
Катион	lg β_1	lg β_2	lg β_3	lg β_4
Be ²⁺	7.48	–	15.21	15.0
Cr ³⁺	10.1	17.8	–	29.9
Mn ²⁺	3.9	–	8.3	–
Co ²⁺	4.4	–	10.5	–

где β_i – константа устойчивости, соответствующая комплексу, в котором координировано i лигандов (L)

РЕЗУЛЬТАТ

Сорбция долгоживущих радионуклидов на картридже QMA light. По результатам γ -спектрометрических исследований в $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$, облученной в ниобиевой мишени с входным окном из сплава Navar на циклотроне Cyclone 18/9 НС, нами были идентифицированы более 20 ДРН. Доминирующими радионуклидами являются изотопы кобальта (⁵⁵Co, ⁵⁶Co, ⁵⁷Co, ⁵⁸Co), хрома (⁵¹Cr), марганца (⁵²Mn, ⁵⁴Mn), никеля (⁵⁷Ni) и бериллия (⁷Be). Активность каждого из них на момент окончания синтеза варьировалась в широких пределах – от десятых долей до сотни кБк (табл. 2). Радиоизотопы Tc, Nb, Re и Ta имели активность, как правило, на 2–3 порядка ниже, чем радионуклиды Co и Cr. Значения активностей ДРН в облученной $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ в первую очередь зависели от накопленной мишенью дозы и сильно возрастали после 2500 мкА·ч [11]. На содержание ДРН также влияли режим, продолжительность и периодичность облучения мишени, содержание химических примесей в облучаемой воде и ряд других факторов.

По мере прохождения облученной $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ через картридж QMA light на анионообменной смоле происходит сорбция $[^{18}\text{F}]$ фторида и других анионов. Собранная во флакон для регенерации $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ содержит радионуклиды, находящиеся в катионной и нейтральной форме. Экспериментально опреде-

Таблица 2. Активность долгоживущих радионуклидов в $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ на момент окончания облучения (по результатам 10 измерений)

Радионуклид	Активность, кБк
⁷ Be	0.01–12
⁵¹ Cr	0.041–84
⁵² Mn	0.05–17
⁵⁴ Mn	0.119–3.5
⁵⁵ Co	15.3–92
⁵⁶ Co	1.95–41.9
⁵⁷ Co	1.08–19.7
⁵⁸ Co	10.4–141
⁵⁷ Ni	9.73–7.41
⁹² Nb + ⁹⁵ Nb	0.03–0.20
⁹⁵ Tc + ⁹⁶ Tc	0.222–12.9
¹⁸³ Re + ¹⁸⁴ Re	0.105–0.615
¹⁸² Ta + ¹⁸³ Ta	0–0.190

ленные коэффициенты распределения ДРН между картриджем QMA light и $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ для регенерации, усредненные по результатам 7 синтезов, представлены на рис. 1. Отметим, что накопленная мишенью доза не оказывала существенного влияния на характер распределения ДРН. Достоверные численные данные удалось получить только по основным дозоопределяющим ДРН. По радионуклидам ниобия, технеция и рения, также наблюдавшимся в γ -спектрах, получение такого рода данных затруднительно вследствие низкой активности указанных радионуклидов и наложения линий от разных изотопов. В этом случае были выполнены только качественные оценки.

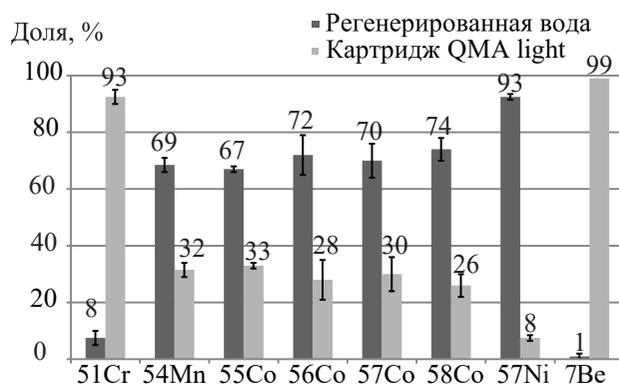
**Рис. 1.** Распределение долгоживущих радионуклидов, образующихся при наработке $[^{18}\text{F}]$ фторида на циклотроне Cyclone 18/9 НС, между водной фракцией и анионообменным картриджем QMA light.

Таблица 3. Доля активности (%) долгоживущих радионуклидов, элюирующихся с картриджа QMA light комплексом K_2CO_3 /криптант [2.2.2] в растворе ацетонитрил : вода (40 : 60), от активности долгоживущих радионуклидов, сорбированных из облученной $[^{18}O]H_2O$ (по результатам 8 измерений)

Радионуклид	^{51}Cr	^{54}Mn	^{56}Co	^{57}Co	^{58}Co	7Be	^{57}Ni	ΣTc	ΣRe
Доля активности ДРН в элюате от активности на QMA light, %	0.3–3.0	0.7–3.2	2.9–9.7	3.7–8.8	3.7–9.7	0–0.9	15–21	52–56	90–99

Свыше 90% радионуклидов ^{51}Cr и 7Be из облученной $[^{18}O]H_2O$, доставленной из мишени циклотрона, сорбируются на картридже QMA light. Для радионуклидов Co, Mn и Ni наблюдается обратная картина – около 70% активности ДРН кобальта и никеля и более 90% ^{57}Ni приходится на воду $[^{18}O]H_2O$ для регенерации (рис. 1). Радионуклиды Nb, Ta, Re и Tc практически полностью сорбируются на ионообменном картридже QMA light, в $[^{18}O]H_2O$ для регенерации они наблюдались в отдельных образцах и в следовых количествах.

В литературе описаны закономерности распределения ДРН между анионообменной смолой и водной фазой только для небольшого числа радионуклидов. Исследования по сорбции ^{57}Ni , а также изотопов ниобия и тантала из облученной $[^{18}O]H_2O$ нам не известны. По данным исследователей, использовавших картридж Chromafix PS- HCO_3^- [1, 8], в воде после этого анионообменного картриджа остается от 65 до 90% суммарной активности радионуклидов кобальта и марганца, что хорошо согласуется с нашими результатами. Экспериментальные данные, полученные для изотопа ^{51}Cr различными авторами, сильно отличаются. Так, при использовании ионообменного картриджа Chromafix PS- HCO_3^- в воде $[^{18}O]H_2O$ остается от 30 до 75% исходной активности радионуклида ^{51}Cr [1, 6, 8]. С другой стороны, согласно данным работы [17] и нашим данным, в воде для регенерации остается менее 10% указанного радионуклида. В работе [1] также отмечалось, что распределение ^{51}Cr сильно изменялось от образца к образцу и не совпадало по характеру распределения с другими радионуклидами.

ДРН технеция, рения, ниобия и тантала практически полностью сорбируются на анионообменном картридже QMA light. В воде для регенерации содержание указанных нуклидов не превышало 2–3% от их общей активности в облученной $[^{18}O]H_2O$ и

часто было ниже предела обнаружения (~1–5 Бк) использовавшейся методики γ -спектрометрии. Наши экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами [1, 8], полученными по радионуклидам ^{184}Re , ^{183}Re , ^{95m}Tc и ^{96}Tc при использовании анионообменного картриджа Chromafix PS- HCO_3^- .

Элюирование долгоживущих радионуклидов с картриджа QMA light. Полученные в настоящей работе экспериментальные закономерности по элюированию ДРН вместе со $[^{18}F]$ фторидом из анионообменного картриджа QMA light приведены в табл. 3. Основные дозообразующие радионуклиды хрома, марганца, кобальта и бериллия практически не вымываются из картриджа QMA light водно-ацетонитрильным раствором комплекса K_2CO_3 /криптант [2.2.2]. На ионообменной смоле остается более 90% активности указанных радионуклидов. Несколько более высокий коэффициент вымывания наблюдается для ^{57}Ni . Таким образом, картридж QMA light обеспечивает эффективную очистку от основных ДРН, образующихся при облучении $[^{18}O]H_2O$ в ниобиевой мишени с входной фольгой из сплава Navar.

Наши экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с результатами других авторов. Так, в работе [18] отмечалось, что водный раствор K_2CO_3 в концентрации 0.5–3 мг/мл элюирует с картриджа QMA light вместе с $[^{18}F]$ фторидом в зону синтеза до 15% сорбированных ДРН. Близкие к нашим результаты были получены авторами работы [8]. По их данным, водно-ацетонитрильным раствором карбоната тетрабутиламмония с картриджа Chromafix PS- HCO_3^- элюируется около 10–12% радионуклидов кобальта, 2–7% – марганца и 17% – никеля. Расхождение имеет место только для ^{51}Cr : по нашим данным (с использованием комплекса K_2CO_3 /криптант [2.2.2]) с QMA light вымывается до 3% ^{51}Cr , а в работе [8] с Chromafix PS- HCO_3^- удалялось 24% хрома.

Для радионуклидов технеция, рения, тантала и

ниобия наблюдается обратная зависимость. Они интенсивно элюируются с картриджа QMA light вместе с $[^{18}\text{F}]$ фторидом в реактор для синтеза и, например, по окончании синтеза $[^{18}\text{F}]$ ФДГ обнаруживаются на картридже Sep-Pak Alumina B Plus Long Cartridge, содержащем 1710 мг щелочного оксида алюминия с размером частиц 50–300 мкм, (далее – Alumina B) в значительно больших количествах, чем на анионообменном картридже. По нашим оценкам, с картриджа QMA light вымывается от 60 до 80% суммарной активности указанных радионуклидов. Так, только около половины активности радиоизотопа ^{95}Nb остается на анионообменном картридже QMA light. Для радионуклидов ^{95}Tc и ^{96}Tc ~52–56% активности элюируется водно-ацетонитрильным раствором комплекса K_2CO_3 /криптант [2.2.2]. Радиоизотопы рения и тантала количественно (по нашим оценкам, до 99%) выщелачиваются с анионообменной смолы. Так, при суммарной активности различных радиоизотопов рения (^{181}Re , ^{182}Re , ^{183}Re и ^{184}Re) на картридже для очистки Alumina B в диапазоне 1–10 кБк их концентрация на анионообменном картридже QMA light была сопоставима или ниже предела обнаружения (~5–20 Бк). Таким образом, радионуклиды технеция, рения и ниобия ведут себя в условиях синтеза подобно $[^{18}\text{F}]$ фторид-аниону и плохо с ним разделяются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе имеется крайне мало сведений, объясняющих закономерности в распределении ДРН между $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ для регенерации, анионообменным картриджем QMA light и остальными компонентами модуля синтеза (реактор, картриджи для твердофазной очистки и др.). Ключевыми факторами, определяющими поведение ДРН в рассматриваемой системе, являются концентрация (активность) $[^{18}\text{F}]$ фторида и pH облученной $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$. Из-за высокой активности последней прямое измерение кислотности не представляется возможным. Поэтому определение pH облученной $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$, прошедшей через анионообменный картридж QMA light, было выполнено через 3 сут после проведения синтеза. По результатам 7 измерений он находился в интервале 6.5–7.0. Для расчетов устойчивости фторидных комплексов ДРН объемная активность $[^{18}\text{F}]$ фторида в $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ была

принята равной 2.59×10^{13} Бк/л (700 Ки/л), что соответствует концентрации $\sim 4 \times 10^{-7}$ моль/л.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ДРН не склонны к образованию устойчивых комплексов со $[^{18}\text{F}]$ фторидом. При выбранной объемной активности $[^{18}\text{F}]$ фторида лишь 24% ионов бериллия и 19% – марганца образуют комплексы с галогенидом. При этом в таких комплексах ион металла преимущественно координируется лишь с одним анионом, поэтому такие фторидные комплексы сохраняют положительный заряд. Следовательно, можно исключить из дальнейшего рассмотрения влияние $[^{18}\text{F}]$ фторида как лиганда, участвующего в образовании комплексов, на процессы распределения ДРН в процессе радиохимического синтеза.

Представленные на рис. 2 зависимости доли свободной ионной формы радионуклидов в регенерате $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют о том, что лишь ионы хрома в экспериментальных условиях образуют устойчивые гидроксокомплексы. В частности, при pH 7 ~82% хрома находится в форме $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$ и ~18% – в форме $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$ (рис. 2). Для бериллия в водном растворе 75% радионуклидов будет находиться в форме $[\text{Be}(\text{OH})]^+$, а оставшиеся 25% – в форме Be^{2+} . Напротив, радионуклиды марганца и кобальта при нейтральном значении pH будут полностью находиться в форме свободных ионов.

Процессы комплексообразования и богатая окислительно-восстановительная химия хрома в водных растворах могут быть причинами противоречий в опубликованных экспериментальных данных по распределению ^{51}Cr между регенератом $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ и анионообменными картриджами. В силу интенсивного радиолиза воды, при котором образуются как сильные восстановители – сольватированные электроны, так и сильные окислители – гидроксильные радикалы, в растворе могут одновременно существовать ионы хрома как в низшей (Cr^{3+} , Cr^{2+}), так и в высшей (CrO_4^{2-}) степенях окисления. Однако невысокая доля вымывания хрома с картриджа QMA light водно-ацетонитрильным раствором комплекса K_2CO_3 /криптант [2.2.2] (3% от сорбированной активности) указывает на то, что лишь незначительная доля ^{51}Cr в условия синтеза находится в химической форме хроматов и других анионных форм. Следовательно, сорбция ^{51}Cr на картридже QMA light может быть связана с процессами гидролиза $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$ на мелкодисперсной анионообменной

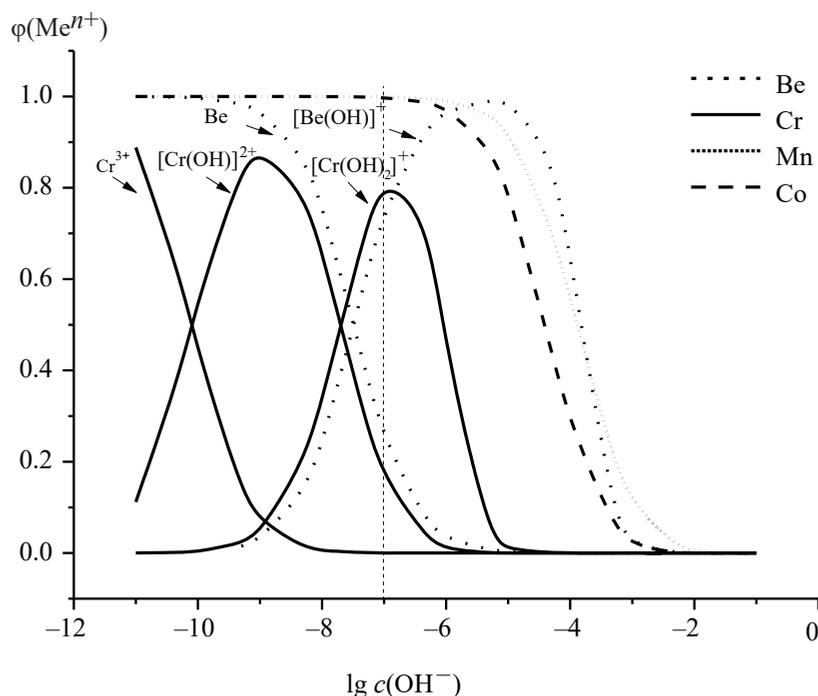


Рис. 2. Зависимость доли свободной ионной формы радионуклидов $\varphi(\text{Me}^{n+})$ и доли гидроксокомплексов хрома и бериллия от концентрации гидроксид-ионов.

смоле под действием гидрокарбонат-ионов с образованием нерастворимого в воде $[\text{Cr}(\text{OH})_3]^0$.

Количественная сорбция радионуклида ^7Be на картридже QMA light объясняется в работе [6] образованием в облученной $^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ ионов $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ и BeF_4^{2-} , имеющих высокое сродство к аниониту. Однако наши расчеты доли этого радионуклида в различных ионных формах, а также низкое вымывание (менее 1%) ^7Be с картриджа QMA light щелочным водно-ацетонитрильным раствором комплекса K_2CO_3 /криптанд [2.2.2] однозначно показывают невозможность образования двухзарядных анионных комплексов бериллия. Вероятно, как и в случае с хромом, на поверхности зерен анионита при высокой концентрации гидрокарбонат-ионов $[\text{Be}(\text{OH})]^+$ гидролизует с образованием полимерного гидроксида $\text{Be}(\text{OH})_2$, нерастворимого в воде и механически задерживающегося на картридже QMA light.

При анализе литературных данных по радионуклидам ^{54}Mn , ^{56}Co , ^{57}Co и ^{58}Co какие-либо сведения о формах нахождения рассматриваемых элементов в облученной $^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ не обнаружены. По нашему мнению, низкая сорбция кобальта и марганца анионообменным картриджем обусловлена устойчивостью к гидролизу в нейтральной среде соответствующим

ионами (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+}). Образование гидроксокомплексов рассматриваемых элементов начинается только при $\text{pH} > 9$, в то время как для ионов хрома и бериллия существование соответствующих комплексов возможно уже в нейтральном водном растворе (рис. 2).

Как и в случае ^{51}Cr , для радионуклидов ^{54}Mn и ^{52}Mn в условиях наработки ^{18}F фторида возможно образование устойчивых анионных форм MnO_4^{2-} , MnO_4^- . Наличие перманганат- и манганат-ионов в облученной $^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ может являться одной из причин сорбции ^{54}Mn и ^{52}Mn на анионообменном картридже. Однако от общей активности радионуклида, поступившего с циклотрона, сорбируется на анионообменном картридже ~30%, а в последующем вымывается водно-ацетонитрильным раствором комплекса K_2CO_3 /криптанд [2.2.2] лишь $\leq 1\%$. Это указывает на низкое процентное содержание марганца в анионных формах перманганатов и манганатов в условиях производства меченных ^{18}F фтором РФП.

Неожиданным также выглядит сорбция на анионите ~30% от активности радионуклидов ^{56}Co , ^{57}Co и ^{58}Co в облученной $^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ при условии, что для соединений кобальта отсутствуют стабильные в нейтральных водных растворах анионные

формы. Полученные экспериментальные данные могут свидетельствовать о том, что в условиях производства $[^{18}\text{F}]$ фторида происходит образование не только истинного раствора, содержащего ионы примесных ДРН, но и коллоидно-дисперсной фазы. Анионообменный картридж QMA light в этом случае служит механическим фильтром, задерживающим частицы, диаметр которых превышает размер пор сорбента (5–10 мкм).

Дополнительным подтверждением наличия дисперсной фазы в облученной $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ являются данные в работе [8]. В ней было установлено, что на мишенях РАТ-фильтрах, устанавливаемых в линии доставки облученной $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ из мишени, с размером пор 10 мкм осаждалось ~5% от суммарной активности ДРН, однако поведение конкретных радионуклидов сильно отличалось. Так, на механическом РАТ-фильтре сорбировалось ~25% радионуклидов кобальта, до 11–15% – марганца и хрома, а радиоизотопы Tc и Re практически не обнаруживались (около 1–3% от активности в облученной $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$). В нашем случае в отсутствие механического РАТ-фильтра после мишени дисперсные частицы будут оседать на анионообменном картридже. Можно показать, что при условии плотной набивки картриджа QMA light зернами сорбента со средним диаметром 46 мкм минимальный размер пор будет составлять 5–10 мкм, что и будет определять размер осаждающихся твердых частиц с ДРН. Если допустить, что ^{55}Co , ^{56}Co , ^{57}Co , ^{58}Co , ^{51}Cr , ^{52}Mn и ^{54}Mn находятся либо в катионной форме, либо в составе дисперсной фазы, то на частицы размером свыше 5–10 мкм, будет приходиться ~30% от общей активности, а на катионные формы радионуклида – ~70 %.

Одним из наиболее вероятных механизмов образования дисперсных частиц с размером более 5 мкм является межкристаллитная коррозия фольги Navar – преимущественное выщелачивание металла между более стойкими к коррозии кристаллитами. Этот процесс известен в атомной энергетике для аустенитных сталей [19, 20] и наблюдается также при облучении кристаллических тел высокоэнергетическими ионами [21]. Межкристаллитная коррозия вполне может протекать и в условиях производства $[^{18}\text{F}]$ фторида: при бомбардировке фольги протонами с энергией 18 МэВ и ее контакте с $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ при температуре свыше 220°C. Взвешенными дисперсными частицами в таком случае будут выступать

микрочастицы из сплава Navar, содержащие в себе продукты активации материала окна мишени.

Нельзя также исключить и возможности образования дисперсной фазы с включениями ДРН в результате окислительно-восстановительных процессов и агрегации частиц при облучении водных растворов. При радиолизе воды с равными выходами образуются как ОН-радикалы, активно окисляющие поверхность металлов, так и сольватированные электроны, восстанавливающие ионы металлов в растворе вплоть до степени окисления 0. Агрегации также может способствовать высокотемпературный гидролиз водных растворов ионов в условиях работы $[^{18}\text{F}]$ фторида.

Низкая сорбционная способность радионуклида никеля ^{57}Ni на анионообменном картридже QMA light, по нашему мнению, связана с отсутствием в нейтральной среде отрицательно заряженных химических форм элемента: как гидроксокомплексов, так и кислородсодержащих анионов. Невысокая сорбция радионуклида на картридже QMA light (~7% от активности, поступившей из облученной мишени циклотрона) может быть обусловлена включением ^{57}Ni в состав дисперсных частиц с диаметром, превышающим размер пор сорбента. Комплексом карбоната калия с криптаном [2.2.2] в двухкомпонентном растворителе вода–ацетонитрил вымывается 15–21% сорбированного на картридже QMA light радиоизотопа ^{57}Ni . Такой относительно высокий процент вымывания возможен только в том случае, если значительная доля ^{57}Ni локализуется в приповерхностном слое дисперсных частиц и активно переходит в раствор в процессе выщелачивания. Полученные экспериментальные данные могут указывать на (со-)осаждение никеля на поверхности частиц в результате радиационно-индуцированных процессов в облучаемой $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$.

Для радионуклидов Tc, Re, Nb и Ta наблюдается схожее с $[^{18}\text{F}]$ фторидом поведение в процессе сорбции/элюирования – первой стадии нуклеофильного синтеза РФП, меченных ^{18}F . Известно, что рений и технеций, будучи элементами VIIб группы, в водных растворах в присутствии окислителей образуют устойчивые анионные формы со степенью окисления +7. Поэтому они практически полностью сорбируются на анионообменном картридже, а потом легко элюируются щелочным раствором карбоната калия с криптаном [2.2.2] в смеси воды

и ацетонитрила. После синтеза радионуклиды рения и технеция сорбируются, как и $[^{18}\text{F}]$ фторид, на картридже Alumina В. Для тантала и ниобия более характерны гидратированные оксиды $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах. Как правило, они слабо растворяются в воде и несколько лучше – в щелочных растворах, что может способствовать их поступлению в реактор радиохимического синтеза из облученной $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что свыше 90% радионуклидов ^{51}Cr и ^7Be из облученной в мишени циклотрона $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ сорбируется на картридже QMA light. Для радионуклидов Co, Mn и Ni наблюдается обратная картина – около 70 % активности кобальта и марганца и более 90% ^{57}Ni остаются в регенерате $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$. Облученная в мишени циклотрона $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ представляет собой дисперсную систему. До 30% кобальта и марганца, а также ~7% хрома находятся в составе твердых частиц размерами >5 мкм, вымываемых из входной фольги мишени циклотрона. Основные дозообразующие радионуклиды хрома, марганца, кобальта и бериллия практически не элюируются с анионообменного картриджа QMA light, что обуславливает эффективную от них очистку (от 30 до 100 раз). Радионуклиды Nb, Ta, Re и Tc практически полностью сорбируются на анионообменном картридже и впоследствии интенсивно (до 80% суммарной активности) элюируются с картриджа QMA light вместе с $[^{18}\text{F}]$ фторидом в реактор. Очистка от этих ДРН на картридже QMA light малоэффективна. Однако вследствие сорбции на картридже Alumina В, используемом на конечной стадии очистки $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$, их суммарная активность в готовой лекарственной форме на 5 порядков ниже допустимого (согласно статье 01/2014:1325 Европейской Фармакопеи) значения активности для ДРН. Обнаруженным закономерностям распределения ДРН предложено объяснение с учетом их химических форм нахождения в растворах при производстве РФП, меченных $[^{18}\text{F}]$ фтором.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bowden L., Vintró L.L., Mitchell P.I. et al. // *Appl. Radiat. Isot.* 2009. Vol. 67, N 2. P. 248–255.
2. Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Барановский О.А. и др. // *Мед. физика.* 2018. № 1. С. 80–88.
3. Dziel T., Tyminski Z., Sobczyk K. // *Appl. Radiat. Isot.* 2016. Vol. 109, N 2. P. 242–246.
4. Mochizuki S., Ogata Y., Hatano K. et al. // *J. Nucl. Sci. Technol.* 2006. Vol. 43, N 4. P. 348–353.
5. Ito S., Sakane H., Deji S. // *Appl. Radiat. Isot.* 2006. Vol. 64, N 3. P. 298–305.
6. Kilian K., Pegier M., Pecal A., Pyrzynska K. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. Vol. 307, N 2. P. 1037–1043.
7. Köhler M., Degering D., Zessin J. et al. // *Appl. Radiat. Isot.* 2013. Vol. 81. P. 268–271.
8. Marengo M., Lodi F., Magi S. et al. // *Appl. Radiat. Isot.* 2008. Vol. 66, N 3. P. 295–302.
9. Avila-Rodriguez M.A., Wilson J.S., McQuarrie S.A. // *Appl. Radiat. Isot.* 2008. Vol. 66, N 12. P. 1775–1780.
10. Бринкевич С.Д., Крот В.О., Бринкевич Д.И. и др. // *Радиохимия.* 2019. Т. 61, № 4. С. 344–350.
11. Тылец П.В., Тугай О.В., Крот В.О. и др. // *Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук.* 2018. № 3. С. 359–368.
12. Nishijima K., Kuge Y., Tsukamoto E. et al. // *Appl. Radiat. Isot.* 2002. Vol. 57, N 1. P. 43–49.
13. Бринкевич Д.И., Малиборский А.Я., Бринкевич С.Д. // *Ядерн. физика и инжиниринг.* 2019. Т. 9, № 4. С. 402–408.
14. Иванюкович А.А., Сорока С.А., Крот В.О. // *Мед. физика.* 2018. № 4(80). С. 59–65.
15. Browne E., Firestone R.B., Shirley V.S. *Table of Radioactive Isotopes.* New York: Wiley, 2016. 14193 p.
16. Лурье Ю.Ю. *Расчетные и справочные таблицы для химиков.* М.: Рипол Классик, 2013. 446 с.
17. Al Rayyes A.H. // *Nukleonika.* 2010. Vol. 55, N 3. P. 401–405.
18. Schueller M.J., Alexoff D.L., Schlyer D.J. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2007. Vol. 261. P. 795–799.
19. Ажажа В.М., Десненко В.А., Ожигов Л.С. и др. // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение.* 2009. № 4–2. С. 241–246.
20. Иванов С.Н., Поролло С.И., Дворяшин А.М. // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы.* 2006. № 2. С. 222–228.
21. Дидык А.Ю., Латышев С.В., Семина В.К. и др. // *Письма в ЖТФ.* 2000. Т. 26, № 17. С. 1–5.