

СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 3, 2021

Высшие карбонилы технеция(I) и возможность их использования в ядерной медицине: проблемы и перспективы <i>Г. В. Сидоренко, А. Е. Мирославов</i>	203
Рутений в технологии остекловывания радиоактивных отходов (обзор научно-технической информации) <i>О. А. Устинов, С. А. Якунин, Ю. А. Воскресенская</i>	213
Экстраполяционные оценки физико-химических характеристик нихония, теннессина и оганесона <i>Ю. В. Норсеев</i>	220
Синтез и рентгеноструктурное исследование диоксалатных комплексов уранила и плутонила с карбамидом <i>Л. Б. Сержкина, М. С. Григорьев, Е. Ф. Рогалева, А. М. Федосеев, В. Н. Сержкин</i>	227
Восстановление Np(V) четырехвалентным ураном в растворах HNO ₃ , содержащих гидразин и ионы технеция <i>В. И. Марченко, О. А. Савилова, К. Н. Двоеглазов</i>	236
Растворение смеси соединений урана и плутония <i>М. С. Федоров, А. Н. Жиганов, Д. В. Зозуля, В. Л. Софронов, В. Ю. Селявский, Д. А. Ушаков, В. А. Ещев</i>	243
Исследование взаимодействия солей радия с конструкционными материалами <i>П. С. Буткалюк, И. Л. Буткалюк, С. В. Томилин, А. С. Куприянов, Р. Г. Абдуллоев, А. А. Колобова, К. В. Ротманов</i>	250
Извлечение Eu(III) из водных сред Zn, Al слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным ионами ЭДТА, и его магнитным композитом <i>Г. Н. Пишико, Л. Н. Пузырная, А. А. Косоруков, Б. П. Яцик, В. С. Шунков</i>	259
Метод модифицирования вермикулита ферроцианидом меди для селективного извлечения ¹³⁷ Cs из жидких солевых сред <i>Н. П. Шапкин, И. Г. Хальченко, А. И. Мацкевич, И. Г. Тананаев</i>	268
Определение удельной активности углерода-14 в образцах смешанного нитридного уран-плутониевого облученного ядерного топлива <i>В. Н. Момотов, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, Д. Е. Тихонова, А. С. Куприянов, А. Ю. Шадрин</i>	276
Получение растворов ⁸⁹ Zr для синтеза радиофармпрепаратов <i>В. Б. Бубенищев, А. А. Ларенков, Г. Е. Кодина</i>	281
Исследование пострадиационных эффектов в бензинах <i>Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев</i>	295

ВЫСШИЕ КАРБОНИЛЫ ТЕХНЕЦИЯ(I) И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЕ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2021 г. Г. В. Сидоренко*, А. Е. Мирославов

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

*e-mail: gevasid@mail.ru

Получена 23.01.2020, после доработки 18.02.2020, принята к публикации 25.02.2020.

Результаты работ, проведенных в Радиевом институте им. В. Г. Хлопина в кооперации с другими российскими и зарубежными институтами, а также литературные данные в области химии высших карбонильных соединений технеция обобщены в контексте ядерно-медицинских задач. Проанализированы химические проблемы, возникающие на пути использования высших карбониллов технеция в ядерной медицине и связанные с условиями синтеза и реакционной способностью данных комплексов, а также пути решения этих проблем. Основными проблемами являются необходимость использования высоких давлений при синтезе, невозможность прямого замещения атома галогена в пентакарбонилгалогенидах (непосредственные продукты синтеза из пертехнетат-иона) на другие монодентатные лиганды, ограниченная устойчивость ряда высших карбониллов к декарбонилированию и склонность высших карбониллов технеция к нуклеофильным реакциям (включая гидролиз в щелочной среде). Последняя проблема представляется наиболее критической. Подведены научные итоги исследований, проведено сравнение с ренийевыми аналогами. Комплекс $[^{99m}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ перспективен для визуализации легких; высказаны предположения о механизме его накопления в легких.

Ключевые слова: технеций-99, технеций-99m, карбонилы, синтез, реакционная способность, потенциальные радиофармпрепараты.

DOI: 10.31857/S0033831121030011

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методики получения комплекса $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ из пертехнетат-иона в одну препаративную стадию $[1] \text{TcO}_4^- + \text{NH}_3\text{CO}_2^{2-} \rightarrow [\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, адаптированной к короткоживущему ^{99m}Tc , и ее реализация в форме «reagent kit» (набор сухих реагентов, к которому прибавляют раствор $^{99m}\text{TcO}_4^-$ из технециевого генератора и выдерживают заданное время при заданной температуре) Isolink, позволяющей проводить синтез непосредственно в клиниках, стимулировали развитие химии карбониллов технеция применительно к задачам ядерной медицины. Преимуществами трикарбонильного ядра по сравнению с другими формами технеция являются низкий заряд (+1), сравнительная компактность и возмож-

ность связывания с биомолекулами с помощью относительно простых тридентатных хелатирующих групп, вследствие чего можно ожидать меньшее влияние технецийсодержащего фрагмента на биологическое поведение молекулы. Однако и тридентатные хелатирующие группы достаточно громоздки, и представляется заманчивым использовать высшие карбонилы в качестве координационного ядра. В частности, для связывания тетракарбонильного ядра достаточно более простых бидентатных хелатирующих групп, а для связывания пентакарбонильного ядра вообще достаточно монодентатных лигандов.

Имеется значительный опыт использования координационных ядер, к которым биомолекулы подсоединяются через монодентатную изонитрильную,

тиольную или NУNІС-группу [2–4]. Однако данные ядра являются в той или иной степени гидрофильными, а ядро $Tc^I(CO)_5$ – гидрофобным, что позволило бы видоизменить биологическое поведение препаратов в зависимости от цели исследования. Возможности влиять на биологическое поведение биоконъюгатов путем варьирования координационного ядра уделяется немало внимания в литературе [5]. Так, влияние заместителей в координационном ядре на биораспределение было наглядно продемонстрировано в работе [3] на примере биоконъюгата на основе ^{99m}Tc , аминотриптиольной хелатирующей группы и пептида RGD.

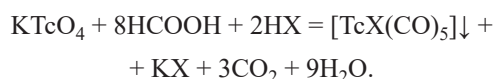
Кроме того, высшие карбонилы технеция могут представить и самостоятельный интерес в качестве потенциальных радиофармпрепаратов. В частности, многие соединения данного класса весьма летучи, что в принципе позволяет использовать их для исследования органов дыхания.

В настоящей статье обобщаются результаты работ, проведенных в Радиовом институте им. В. Г. Хлопина в кооперации с другими российскими и зарубежными институтами, а также литературные данные в области химии высших карбонильных соединений технеция(I) в свете задач ядерной медицины. Кратко рассмотрены основные химические проблемы, возникающие на пути использования высших карбониллов технеция, а также возможности и пути их решения. Безусловно, помимо химических нельзя упускать из виду экономические и организационные (обеспечение стандартов GMP) вопросы [6], но именно решение химических проблем определяет принципиальную возможность внедрения тех или иных радиофармпрепаратов в клиническую практику.

ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА ПЕНТАКАРБОНИЛГАЛОГЕНИДОВ $Tc(I)$

Первая опубликованная методика синтеза карбониллов технеция предусматривала получение декакарбонила технеция из твердого Tc_2O_7 или TcO_2 при высоком давлении CO с последующим превращением в пентакарбонилгалогениды технеция по реакции с галогенами [7]. Очевидно, что данная методика не может быть адаптирована к синтезу препаратов на основе ^{99m}Tc из водных растворов $^{99m}TcO_4^-$, получаемых из технециевых генераторов.

Более перспективной в этом плане явилась методика, основанная на реакции $KTcO_4$ со смесью галогеноводородной и муравьиной кислот (последняя является одновременно восстановителем и источником CO) при нагревании в автоклаве. Реакция протекает в одну препаративную стадию, описываемую суммарным уравнением:



Условия реакции: температура $170^\circ C$, давление в автоклаве 100–150 атм, время реакции 3 ч [8]. Продукты реакции были охарактеризованы методом химического анализа, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа [9–14]. Следует отметить, что реакция проходит только в случае $X = Cl, Br, I$, тогда как в случае $X = F$ образуется тетрамерный гидроксофторид [15].

Данную методику удалось адаптировать к синтезу $[^{99m}TcI(CO)_5]$. Синтез проводят в мини-автоклаве при температуре $170^\circ C$ и давлении CO 160 атм в течение 40 мин, по окончании реакции продукт стравливается с избытком CO после неполного остывания автоклава и может быть поглощен в водном растворе для непосредственного использования или в неводном растворителе для проведения последующих реакций [8]. Процесс выделения продукта, вероятно, является неравновесным. Можно предположить, что в условиях высокотемпературного синтеза индикаторные количества летучего $[^{99m}TcI(CO)_5]$ будут находиться в газовой фазе и за время частичного остывания автоклава не успеют перераспределиться между газовой фазой и водой. Продукт, поглощенный холодной водой, при последующем продувании газа практически не выдувается из раствора. Реакцию можно проводить как путем генерации CO in situ из муравьиной кислоты, так и при использовании внешнего источника CO. В последнем случае исходная реакционная смесь будет содержать только раствор $^{99m}TcO_4^-$ из генератора и подкисленный раствор KI.

Выход продукта составляет 40–50% от введенной в автоклав активности. Таким же путем могут быть получены $[^{99m}TcBr(CO)_5]$ и $[^{99m}TcCl(CO)_5]$, но с меньшим выходом.

Недавно была разработана методика получения $[^{99m}TcBr(CO)_5]$ при атмосферном давлении путем

кипячения K_2TcBr_6 со смесью $HCOOH$ и H_2SO_4 [16]. По аналогичной методике удается также получить $[^{99}TcCl(CO)_5]$, однако $[^{99}TcI(CO)_5]$ образуется в смеси с $[^{99}TcI(CO)_4]_2$. Возможность адаптации данной методики к синтезу пентакарбонилгалогенидов ^{99m}Tc пока неясна.

Очевидно, что методика синтеза $[^{99m}TcI(CO)_5]$ при высоком давлении не может быть реализована в форме «reagent kit» и требует для своего осуществления специализированной лаборатории и квалифицированных радиохимиков. Кроме того, необходимо удаление избытка CO до безопасного уровня, и его содержание в конечном растворе должно контролироваться. Поэтому, если в будущем вести речь о внедрении высших карбониллов в радиохимическую практику, следует ставить вопрос о централизованном получении готового препарата в радиохимической лаборатории с его последующей доставкой в клиники.

ПРОБЛЕМЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ГАЛОГЕНА В ПЕНТАКАРБОНИЛГАЛОГЕНИДАХ

Данная проблема связана с тем, что в отличие от множества галогенидных соединений углерода и других элементов, в которых атом галогена может быть легко замещен на другие атомы или группы по реакции нуклеофильного замещения, в пентакарбонилгалогенидах технеция невозможно осуществить данное превращение напрямую без разрушения пентакарбонильного ядра. Взаимодействие пентакарбонилгалогенидов технеция $[TcX(CO)_5]$ с нейтральными лигандами Q (например, пиридином) идет по пути замещения групп CO с образованием комплексов $fac-[TcX(CO)_3Q_2]$ [17]. Взаимодействие с нуклеофильными анионными лигандами также сопровождается частичной потерей групп CO [18, 19]. Обусловлено это, очевидно, тем, что связь $Tc-X$ является прочной и носит ковалентный характер [20], тогда как связи $Tc-CO$, находящиеся в *транс*-положении друг к другу, ослаблены вследствие эффекта *транс*-влияния, и именно эти связи оказываются «слабым звеном» в молекуле и разрываются в первую очередь. С другой стороны, замещение групп CO на σ -донорные лиганды стабилизирует связь $Tc-X$ [15, 21, 22], так что замещение галогена значительно облегчается после частичного декарбонилирования.

Следует отметить, что реакция пентакарбонилгалогенидов технеция с бидентатными хелатирующими лигандами (β -дикетонаты, ксантогенаты, дитиокарбаматы) в инертном растворителе в принципе позволяет получить тетракарбонильные комплексы с потерей только одной группы CO , замещаемой на второй донорный атом бидентатного лиганда [18, 19]: $[TcX(CO)_5] + MZ \rightarrow [TcZ(CO)_4] + MX + CO$ (X – галоген; $M = Na, K$; Z – хелатирующий бидентатный лиганд).

Однако при проведении аналогичной реакции в донорном растворителе (Q) (например, этаноле) образуются трикарбонильные комплексы: $[TcX(CO)_5] + MZ + Q \rightarrow [TcZ(CO)_3Q] + MX + 2CO$, а информация из ранней работы [23] о получении $[Tc(R_2NCS_2)(CO)_4]$ по реакции $[TcCl(CO)_5]$ с $Na(R_2NCS_2)$ ($R = Me, Et$) в ацетоне при $50^\circ C$ оказалась ошибочной (фактически образуется трикарбонильный комплекс [19]). В связи с этим вызывают сомнения и данные работы [23] об образовании меркаптидных комплексов $[Tc(RS)(CO)_4]_2$ при нагревании $[TcCl(CO)_5]$ с меркаптаном RSH или его натриевой солью в растворе спирта или ТГФ. В описанных условиях декарбонилирование до трикарбонильного ядра представляется неизбежным (см. следующий раздел). Однако в любом случае можно говорить о невозможности прямого замещения галогена в $[TcX(CO)_5]$ на меркаптидную группу с сохранением пентакарбонильного ядра с целью получения биоконъюгатов, например, на основе цистеина.

Проблема получения пентакарбонильных комплексов с другими лигандами из пентакарбонилгалогенидов может быть решена путем отрыва галогена и его замещения на слабосвязанный анион Y (например, перхлорат или трифлат) по реакции с соответствующей солью серебра: $[TcX(CO)_5] + AgY = [TcY(CO)_5] + AgX$ ($Y = ClO_4, CF_3SO_3$).

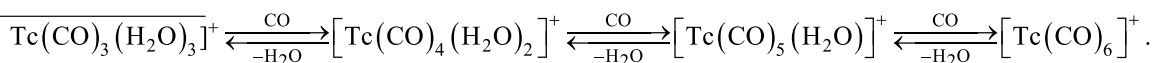
Реакцию целесообразно проводить в гетерогенных условиях. Следует выбирать органический растворитель, в котором $[TcX(CO)_5]$ растворим, а соль серебра нерастворима (например, CH_2Cl_2 [8]). При проведении реакции в донорном растворителе в гомогенных условиях возрастает вероятность декарбонилирования. Кроме того, при проведении реакции с индикаторными количествами ^{99m}Tc соль серебра будет находиться в заведомом избытке, а

этот избыток необходимо отделить для проведения последующей реакции с вводимым лигандом, чтобы последний не связывался с ионом серебра. В образующемся комплексе $[\text{TcY}(\text{CO})_5]$ «слабым звеном» уже будет связь $\text{Tc}-\text{Y}$, и группу Y можно будет легко заместить на желаемый лиганд (при условии, что образуемый им комплекс будет устойчив к декарбонилированию, см. следующий раздел). Была проведена идентификация (включая рентгеноструктурный анализ) промежуточного соединения $[\text{Tc}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ [24]. По реакции $[\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ с трифторацетатом серебра в инертном растворителе (CCl_4) был также получен комплекс $[\text{Tc}(\text{CF}_3\text{COO})(\text{CO})_5]$, однако при проведении реакции с NaCH_3COO в донорной среде (этанол) образовывались трикарбонильные комплексы [25].

Сами по себе комплексы $[\text{TcY}(\text{CO})_5]$ со слабосвязанными анионами Y вряд ли могут представлять интерес для ядерной медицины по причине их лабильности, однако получаемые из них пентакарбонильные комплексы, например, с фосфинами и изонитрилами оказываются относительно устойчивыми. Некоторые такие комплексы (в том числе комплексы с ω -изоцианопроизводными мо-

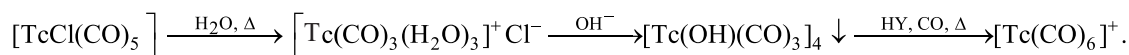
дельных жирных кислот) были детально охарактеризованы, включая рентгеноструктурный анализ [8, 26, 27]. Принципиальная возможность адаптации методики их синтеза для получения комплексов $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_5\text{L}]^+$, где L – фосфин или изонитрил, была продемонстрирована в работе [8]. Безусловно, необходимость проведения реакции в органическом растворителе, который затем для получения готового радиофармпрепарата нужно будет полностью удалить и заменить на биологически совместимую среду (физиологический раствор), существенно усложняет процесс. Однако данное препятствие не является непреодолимым, судя по накопленному опыту проведения многостадийных синтезов с короткоживущими изотопами (см., например, работу [28]).

Предварительное удаление галогена необходимо и для синтеза катиона $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$, который можно рассматривать как частный случай замещения галогена в $[\text{TcX}(\text{CO})_5]$ на нейтральный лиганд. При выдерживании комплекса $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ в растворе 2 моль/л HClO_4 , не содержащем хлорид-ионов, под высоким давлением CO наблюдали последовательное замещение воды в координационной сфере атома Tc на CO вплоть до образования $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ [29].



В работе [30] были найдены условия препаративного синтеза $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ исходя из комплекса

$[\text{TcCl}(\text{CO})_5]$, который предварительно переводили в $[\text{Tc}(\text{OH})(\text{CO})_3]_4$ с целью удаления хлорид-ионов:



(HCl – кислота со слабокоординирующимся анионом, например HClO_4).

Катион $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ был охарактеризован методами ЯМР и ИК спектроскопии, ВЭЖХ, а в форме перхлората – методами химического и рентгеноструктурного анализа [30, 31]. Методику синтеза $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ удалось адаптировать к короткоживущему ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ [30]. Процесс основан на «отдувании» $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcCl}(\text{CO})_5]$ из мини-автоклава аналогично синтезу $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ [8]. Переноса значимых количеств хлорид-ионов, мешающих синтезу, при этом не наблюдается. Хлорид был выбран как более лабильное соединение в плане последующих превращений; при нагревании он может быть легко

переведен в $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, который, в свою очередь, может быть переведен в $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ повторным нагреванием в мини-автоклаве при высоком давлении CO в присутствии сильной кислоты со слабокоординирующимся анионом, например HClO_4 или $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ образуется в смеси с непрореагировавшим $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ и с ${}^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$. Однако для медицинского использования комплекса $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ (который в принципе мог бы быть интересен как изоэлектронный аналог известного кардиотропного препарата $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{MIBI})_6]^+$ [4]) необходимо его отделение не только от других технецийсодержащих продуктов, но и от избытка кислоты, что представляет опреде-

ленную сложность (не говоря о многостадийности и длительности синтеза). В работе [30] данный вопрос не рассматривался.

ПРОБЛЕМЫ УСТОЙЧИВОСТИ ВЫСШИХ КАРБОНИЛОВ ТЕХНЕЦИЯ К ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЮ

Высшие карбонилы технеция неизбежно содержат в своем составе группы CO, находящиеся в *транс*-положении друг к другу. Как уже указывалось выше, связь атома Tc с такими группами CO ослаблена (количественные квантово-химические оценки проведены в работе [20]), и они сравнительно легко отщепляются. Однако энергия активации отщепления CO, определяющая кинетику процесса (замещение CO на другие лиганды в отсутствие основного катализа [32] протекает по диссоциативному механизму), зависит не только от энергии связи Tc–CO, но и от энергии стабилизации переходного пятикоординированного состояния [20]. Лиганды, обладающие π-донорными свойствами (в частности, O-доноры, галогениды), стабилизируют переходное состояние за счет дополнительного донирования π-электронной плотности на атом Tc, тем самым облегчая отрыв группы CO (это называется эффектом *цис*-лабилизации [33–36]), тогда как лиганды, не обладающие π-донорными свойствами (CO, фосфины, изонитрилы), эффекта *цис*-лабилизации не проявляют, и соответствующие комплексы оказываются достаточно устойчивыми к декарбонилированию. Среди галогенидов эффект *цис*-лабилизации усиливается в ряду I < Br < Cl < F [20, 37–39]: наименее устойчивый [TcF(CO)₅] (который не может быть получен прямым синтезом, как другие пентакарбонилгалогениды, а образуется при реакции [TcI(CO)₅] с AgF [37, 39]) быстро разлагается в растворе CH₂Cl₂ уже при комнатной температуре, а за час при физиологической температуре (37°C) [TcCl(CO)₅] разлагается примерно наполовину, [TcBr(CO)₅] – примерно на 20%, а наиболее устойчивый [TcI(CO)₅] – всего на несколько процентов (оценка по данным работы [38], полученным для растворов в CCl₄), что можно считать приемлемым для клинического применения (в отсутствие нуклеофильного катализа влияние природы растворителя на кинетику декарбонилирования пентакарбонилгалогенидов технеция сравнительно невелико [38]).

Еще более устойчив катион [Tc(CO)₆]⁺, заметно разлагающийся лишь при нагревании [40] (опыты проводили в ацетонитриле). Не проявляют выраженной склонности к декарбонилированию и комплексы с фосфинами и изонитрилами [8, 26, 27]. Комплексы Tc(CO)₅ с ω-изоцианидными производными эфиров модельных жирных кислот при физиологической температуре разлагаются в существенной степени лишь за время в десятки часов, намного превышающее период полураспада ^{99m}Tc; для комплекса [Tc(CO)₅(CNCH₂COOEt)]⁺ были получены детальные кинетические данные [27].

Пентакарбонилгалогениды технеция в твердом состоянии и в инертных растворителях претерпевают ступенчатое декарбонилирование с образованием полиядерных комплексов с галогенидными мостиками [9, 10]: 4[TcX(CO)₅] → 2[TcX(CO)₄]₂ → [TcX(CO)₃]₄ (X = Cl, Br, I). Продукты реакции были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа [41–43].

В донорных растворителях замещение CO в пентакарбонилгалогенидах технеция на σ-донорные лиганды Q (например, ацетонитрил) идет сразу с образованием трикарбонильных комплексов, а промежуточные тетракарбонильные комплексы экспериментально не фиксируются [11, 38]: [TcX(CO)₅] + 2Q → [TcX(CO)₃Q₂] (со слабыми донорами возможно также образование [TcX(CO)₃Q]₂).

При этом, как показано на примере [TcBr(CO)₅] [38], декарбонилирование в инертном (CCl₄) и донорном (CH₃CN) растворителе идет с близкой скоростью, что согласуется с диссоциативным механизмом реакции.

В тетракарбонильных комплексах с σ-донорными лигандами эффект *цис*-лабилизации «удваивается», поэтому данные комплексы оказываются менее устойчивы к декарбонилированию в донорном растворителе, чем соответствующие пентакарбонильные комплексы [37]. Этим и объясняется невозможность выделения промежуточных тетракарбонильных комплексов при декарбонилировании пентакарбонилгалогенидов технеция в σ-донорных растворителях. Замещение галогена на бидентатные σ-донорные лиганды (β-дикетонаты, дитиокарбамат) в донорной среде, как уже указывалось, сопровождается замещением одной из групп CO на нейтральный лиганд с образованием трикарбонильных комплексов, а тетракарбонильные ком-

плексы могут быть получены только в инертном растворителе. В инертном растворителе комплекс $[\text{Tc}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_4]$ сравнительно устойчив, однако в донорном растворителе (CH_3CN) он сравнительно быстро превращается в трикарбонильный комплекс и поэтому не может рассматриваться в качестве потенциального радиофармпрепарата [37]. Еще менее устойчивы тетракарбонил- β -дикетонатные [18] и тетракарбонидитиокарбаматный [19] комплексы.

В целом гексакарбонилтехнециевый катион и ряд пентакарбонильных комплексов технеция обладают достаточной устойчивостью к декарбонилрованию, чтобы рассматривать их применение в качестве радиофармпрепаратов. Таким образом, данная проблема также не является непреодолимой.

ПРОБЛЕМА СКЛОННОСТИ К НУКЛЕОФИЛЬНЫМ РЕАКЦИЯМ, ВКЛЮЧАЯ ГИДРОЛИЗ

К сожалению, реакционная способность высших карбониллов $\text{Tc}(\text{I})$ не ограничивается отщеплением групп CO . Ослабление π -дативного взаимодействия атома Tc с лигандом CO вследствие эффекта *транс*-влияния при *транс*-положении двух лигандов CO относительно друг друга приводит к увеличению эффективного положительного заряда на атоме C [20], тем самым повышая его склонность к нуклеофильным реакциям. Нуклеофильный катализ замещения групп CO в родственных карбонильных соединениях хорошо известен [32]. Другой побочной реакцией, ограничивающей возможности применения высших карбониллов технеция в ядерной медицине, является гидролиз в водных растворах. Трикарбонилтехнециевый фрагмент не разрушается в водных щелочных растворах [44]; более того, сам синтез $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ с использованием стандартного набора реагентов Isolink происходит в щелочной среде [45]. Однако при подщелачивании водного раствора $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+\text{ClO}_4^-$ мгновенно выпадает желтоватый осадок, при нагревании которого в вакууме образуются $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ и $[\text{TcH}(\text{CO})_4]_3$ [46]. Позднее данный осадок был идентифицирован как карбонилгидридный кластер $\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$ [47]. Высказано предположение, что реакция протекает путем нуклеофильной атаки гидроксид-иона на карбонильный атом углерода с образованием кислоты $[\text{Tc}(\text{CO})_5\text{COOH}]$. Данный комплекс экспериментально не был за-

фиксирован; вероятно, он (или сопряженный анион) быстро теряет молекулу CO_2 с образованием $[\text{TcH}(\text{CO})_5]$ (или сопряженного аниона $[\text{Tc}(\text{CO})_5]^-$), который далее претерпевает вторичные превращения (окислительное сдвигание с образованием декакарбонила, дальнейшую нуклеофильную атаку на группу CO и т.п.). При варьировании условий реакции образование $[\text{TcH}(\text{CO})_5]$ удалось зафиксировать экспериментально [47]. В пользу данного механизма свидетельствуют данные об идентификации промежуточной карбоновой кислоты $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{COOH})(\text{PPh}_3)_2]$ при действии щелочи на $[\text{Tc}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]^+$ с последующим декарбонилрованием и образованием $[\text{TcH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ [48]. Детальный механизм гидролиза $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$ требует дальнейшего исследования, но в любом случае данная реакция, протекающая уже при pH около 7, ставит под вопрос саму возможность использования данного комплекса в ядерной медицине (pH крови составляет около 7.4). С учетом данного обстоятельства нами была оценена устойчивость некоторых пентакарбонильных комплексов технеция с фосфинами и изонитрилами к щелочному гидролизу; некоторые комплексы оказались устойчивы при pH в области 7.4, и такие комплексы (при условии разработки эффективной методики синтеза) могут рассматриваться в качестве потенциальных радиофармпрепаратов. В частности, комплекс $\text{Tc}(\text{CO})_5$ с P -координированным фосфатриазаадаммантаном [26] устойчив в водном растворе при pH 7 и 8, хотя и разлагается за 0.5 ч при pH 10 и мгновенно при pH 14; комплекс в водном растворе устойчив к действию гистидина, что является стандартным тестом при оценке устойчивости радиофармпрепаратов в биологической среде («histidine challenge» [49]). Комплекс $\text{Tc}(\text{CO})_5$ с этил- ω -изоцианоацетатом (изонитрильное производное простейшего соединения, моделирующего жирную кислоту) также устойчив к действию гистидина в фосфатном буферном растворе [27].

СРАВНЕНИЕ С РЕНИЕМ

У рения имеются радиоактивные изотопы ^{186}Re [$T_{1/2} = 3.7186(5)$ сут, 93.1% β^- , 6.9% ЭЗ] и ^{188}Re [$T_{1/2} = 17.0040(22)$ ч, β^-], которые могут представить интерес для терапевтических целей в ядерной медицине. Поскольку рений во многом является ана-

логом технеция, а образуемые ими соединения часто бывают изоструктурными, в комбинации с ^{99m}Tc можно говорить о перспективах тераностического подхода. Химия карбониллов рения изучена гораздо лучше по сравнению с технецием, однако о получении высших карбониллов для короткоживущих изотопов рения до недавнего времени не сообщалось. В связи с этим нами была изучена возможность получения высших карбонильных соединений рения, аналогичных соответствующим комплексам технеция, с изотопом ^{188}Re . В связи с меньшей реакционной способностью ReO_4^- по сравнению с TcO_4^- в реакциях восстановления для синтеза потребовались более жесткие условия (210°C , 2 ч, начальное давление CO 100–120 атм). В остальном использованная методика была аналогична методике синтеза $^{99m}\text{TcI}(\text{CO})_5$, с отдувкой продукта из автоклава вместе с избытком CO . Только $^{188}\text{ReI}(\text{CO})_5$ удалось получить с выходом 10–20% (оценка по активности), выход хлоридного и бромидного производных не превышал ~1%. Тем не менее, принципиальная возможность получения $^{188}\text{ReI}(\text{CO})_5$ была продемонстрирована [50]. Интересно, что при проведении реакции в аналогичных условиях с весовыми количествами NH_4ReO_4 [$\text{ReI}(\text{CO})_5$] образуется в следовых количествах, а основным продуктом является черный осадок (предположительно ReO_2) [50], тогда как в случае Tc побочных продуктов при синтезе $[\text{TcX}(\text{CO})_5]$ практически не образуется [8].

Высшие карбонилы рения намного устойчивее своих технециевых аналогов в реакциях замещения CO [38], поэтому данный фактор вряд ли будет ограничивать возможности применения данного класса соединений в ядерной медицине. С другой стороны, в случае Re сохраняются сложности с замещением галогена на другие лигандные группы для связывания биомолекул; как и в случае Tc , требуется предварительное замещение галогена на легко уходящий анион под действием соответствующей соли серебра [26]. Остается и проблема с гидролитической устойчивостью. Более того, комплекс $\text{Re}(\text{CO})_5$ с этилизоцианоацетатом оказался менее устойчив к действию гистидина в фосфатном буферном растворе, чем его технециевый аналог [27]. Это, вероятно, обусловлено именно щелочным гидролизом комплекса.

НАУЧНЫЕ ИТОГИ

Технеций занимает центральное положение в блоке d -элементов, однако вследствие трудной до-

ступности и радиоактивности его химия изучена в намного меньшей степени по сравнению с другими d -элементами, и в химии d -элементов технеций часто оказывается «недостающим звеном». В полной мере это относится и к карбонильным комплексам. Проведенные систематические и разносторонние исследования позволили не только разработать эффективные методы синтеза и получить представительный ряд новых комплексов (как уникальных для технеция, так и известных для рения и/или марганца, но ранее не полученных для технеция), но и лучше понять реакционную способность высших карбониллов технеция, выявить общие черты и различия с марганцевыми и рениевыми аналогами, научиться предсказывать их поведение в различных условиях. В частности, показано, что высшие карбонилы технеция на несколько порядков лабильнее своих рениевых аналогов в реакциях замещения CO и по кинетическим характеристикам близки к марганцевым аналогам [38]. Объяснены существенные различия в реакционной способности тетракарбонильных комплексов в реакциях декарбонилирования в инертных и донорных растворителях; они связаны с практической необратимостью реакции в донорных растворителях и обратимостью – в инертных [20]. Получены количественные данные, характеризующие эффект *цис*-лабилизации применительно к соединениям технеция. Углубленный анализ данного эффекта позволил объяснить аномальное (с точки зрения π -донорной способности лиганда) повышение реакционной способности $[\text{TcX}(\text{CO})_5]$ в ряду $\text{I}-\text{Br}-\text{Cl}-\text{F}$; данная аномалия, которая ускользала от внимания авторов в предыдущих работах по анализу эффекта *цис*-лабилизации [51], связывается с влиянием электростатического фактора [20, 37]. Полученный вывод, очевидно, может быть распространен и на аналогичные комплексы других d -элементов. Эксперименты по щелочному гидролизу высших карбонильных комплексов открывают новое направление в химии карбониллов технеция.

В целом полученные данные указывают на то, что в реакционной способности технециевых комплексов и их рениевых аналогов часто наблюдаются существенные различия. Поэтому необходимо проявлять осторожность при использовании рениевых аналогов в качестве моделей при анализе технециевых комплексов и прогнозировании их поведения.

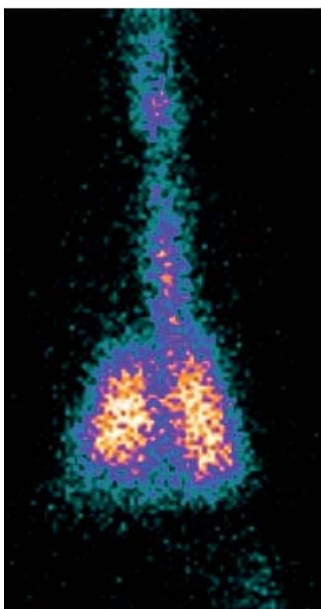


Рис. 1. ОФЭКТ-изображение легких кролика после вдыхания препарата $[^{99m}\text{TcI}(\text{CO})_5]$.

ЕСТЬ ЛИ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ?

С учетом сложностей, которые необходимо преодолеть при синтезе, и ограниченной устойчивости в физиологических условиях говорить о перспективах использования пентакарбонильного ядра для присоединения биомолекул (например, через изонитрильную или фосфиновую группу) пока трудно. Преодоление всех вышеописанных затруднений может быть оправдано только, если полученный продукт будет существенно превосходить по своим свойствам (накопление в целевых органах и тканях) аналогичные биомолекулы, конъюгированные с ^{99m}Tc с использованием «традиционных» координационных узлов, например того же изонитрильного в комбинации с ядром TcNS_3 (подход «4 + 1») [3] или с трикарбонильным ядром в комбинации с сильным бидентатным лигандом, занимающим оставшиеся две координационные позиции [52]. Данные о биораспределении биоконъюгатов на основе ядра $^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_5$ пока не получены.

Вместе с тем, имеются перспективы прямого использования $[^{99m}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ в ядерной медицине. Еще в начале нынешнего столетия было обнаружено селективное и устойчивое накопление данного комплекса в легких подопытных животных [53–55].

Более того, летучесть данного комплекса позволяет параллельно исследовать вентиляцию легких [56] (рис. 1). Недавно было показано, что по аналогичной методике могут быть получен и пентакарбонилгалогенидные комплексы радиоизотопов рения (на примере ^{188}Re) [50], а это уже позволяет рассматривать возможности тераностического подхода. Однако для оценки медицинского потенциала $[^{99m}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ (как и его рениевого аналога) самого факта накопления в легких недостаточно, необходимо определить селективность препарата по отношению к тем или иным заболеваниям легких. К сожалению, с тех пор не было получено новых биологических данных (как и данных по биораспределению рениевого аналога). Также необходимо понять механизм накопления препарата в легких. Было высказано предположение, что это может быть связано с окислением комплекса под действием оксигенированного гемоглобина при попадании комплекса с кровотоком в насыщенную кислородом среду. В пользу такой гипотезы свидетельствует исчезновение эффекта при проведении опытов на животных в состоянии наркоза. Для подтверждения этого предположения были начаты исследования окисления $[^{99m}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ в модельных системах. Первые опыты с простейшей модельной системой – O_2 и FeCl_3 в ацетонитриле – показали, что соединение устойчиво к действию молекулярного кислорода в отсутствие катализатора, а в присутствии FeCl_3 постепенно разрушается с образованием $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ и молекулярного иода [57]. Таким образом, из трех потенциально восстановительных центров – атом $\text{Tc}(\text{I})$, формально двухвалентный атом углерода в группе CO и иодидный лиганд – окисляется в первую очередь иодидный лиганд. Однако данная модельная система весьма далека от биологической системы с гемоглобином, и необходимы дальнейшие опыты с более сложными системами, лучше моделирующими биологическую систему.

В заключение отметим, что разработка методик, позволяющих получать радиофармпрепараты на основе высших карбониллов технеция в обычных условиях с использованием смесей сухих реагентов («reagent kit»), представляется малореальной. Можно вести речь только о централизованном синтезе препаратов в специализированных лабораториях силами квалифицированных радиохимиков. И неза-

висимо от практических перспектив отметим научную важность исследования соединений технеция (включая карбонилы как типичные координационные соединения элементов данного класса) для неорганической химии в плане построения целостной картины химии *d*-элементов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alberto R., Ortner K., Wheatley N., Schibli R., Schubiger A.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. P. 3135–3136.
2. Abram U., Alberto R. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. Vol. 17, N 8. P. 1486–1500.
3. Kunstler J.-U., Seidel G., Bergmann R., Gniazdowska E., Walther M., Schiller E., Decristoforo C., Stephan H., Haubner R., Steinbach J., Pietzsch H.-J. // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. Vol. 45, N 9. P. 3645–3655.
4. Mazzi U., Schibli R., Pietzsch H.J., Künstler J.U., Spies H. Technetium in Medicine // *Technetium-99m Radiopharmaceuticals* / Ed. I. Zolle. Berlin: Springer, 2007. P. 7–58.
5. Decristoforo C., Santos I., Pietzsch H.J., Kuenstler J.U., Duatti A., Smith C.J., Rey A., Alberto R., Von Guggenberg E., Haubner R. // *Q. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2007. Vol. 51. P. 33–41.
6. Technetium-99m Radiopharmaceuticals: Manufacture of Kits: IAEA Tech. Rep. Ser. no. 466. Vienna: IAEA, 2008.
7. Hileman J.C., Huggins D.K., Kaesz D.K. // *Inorg. Chem.* 1962. Vol. 1, N 4. P. 933–938.
8. Miroslavov A.E., Lumpov A.A., Sidorenko G.V., Levitskaya E.M., Gorshkov N.I., Suglobov D.N., Alberto R., Braband H., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693. P. 4–10.
9. Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Борисова И.В., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия.* 1990. Т. 32, № 4. С. 6–14.
10. Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Борисова И.В., Легин Е.К., Лычев А.А., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия.* 1990. Т. 32, № 6. С. 14–21.
11. Мирославов А.Е., Борисова И.В., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия.* 1991. Т. 33, № 6. С. 14–20.
12. Адамов В.В., Беляев Б.Н., Борисова И.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия.* 1991. Т. 33, № 4. С. 38–53.
13. Григорьев М.С., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия.* 1997. Т. 39, № 3. С. 204–206.
14. Сидоренко Г.В., Гуржий В.В., Мирославов А.Е., Сизова О.В., Кривовичев С.В., Лумпов А.А., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия.* 2009. Т. 51, № 3. С. 207–213.
15. Мирославов А.Е., Горшков Н.И., Григорьев М.С., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия.* 1997. Т. 39, № 1. С. 41–45.
16. Miroslavov A.E., Braband H., Sidorenko G.V., Stepanova E.S., Lumpov A.A., Alberto R. // *J. Organomet. Chem.* 2018. Vol. 871. P. 56–59.
17. Борисова И.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия.* 1991. Т. 33, № 6. С. 1–9.
18. Борисова И.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н., Щербакова Л.Л. // *Радиохимия.* 1991. Т. 33, № 4. С. 27–38.
19. Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Suglobov D.N., Lumpov A.A., Gurzhiy V.V., Grigor'ev M.S., Mikhalev V.A. // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50. P. 1098–1104.
20. Sidorenko G.V., Maltsev D.A., Miroslavov A.E., Suglobov D.N., Baranovskii V.I., Gurzhiy V.V., Lumpov A.A., Турина М.Ю. // *Comput. Theor. Chem.* 2016. Vol. 1093. P. 55–66.
21. Батулин Н.А., Григорьев М.С., Крючков С.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия.* 1994. Т. 36, № 3. С. 202–204.
22. Сидоренко Г.В., Мирославов А.Е., Мальцев Д.А., Лумпов А.А., Полоцкий Ю.С., Тюпина М.Ю., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия.* 2014. Т. 56, № 2. С. 134–138.
23. Hieber W., Lux F., Herget C. // *Z. Naturforsch. B.* 1965. Vol. 20. P. 1159–1165.
24. Miroslavov A.E., Gurzhiy V.V., Turina M.Yu., Lumpov A.A., Sidorenko G.V., Polotskii Yu.S., Suglobov D.N. // *J. Organomet. Chem.* 2013. Vol. 745–746. P. 219–225.
25. Борисова И.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // *Радиохимия.* 1991. Т. 33, № 6. С. 1–8.
26. Miroslavov A.E., Britvin S.N., Braband H., Alberto R., Stepanova E.S., Shevyakova A.P., Sidorenko G.V., Lumpov A.A. // *J. Organomet. Chem.* 2019. Vol. 896. P. 83–89.
27. Miroslavov A.E., Polotskii Yu.S., Gurzhiy V.V., Ivanov A. Yu., Lumpov A.A., Turina M.Yu., Sidorenko G.V., Tolstoy P.M., Maltsev D.A., Suglobov D.N. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. P. 7861–7869.
28. Красикова Р.Н., Кузнецова О.Ф., Федорова О.С., Мосевич И.К., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н., Савельева Т.Ф., Сагиян А.С., Дадаян С.А., Петросян А.А. // *Радиохимия.* 2007. Т. 49, № 5. С. 449–454.

29. *Aebischer N., Schibli R., Alberto R., Merbach A.E.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. Vol. 39, N 1. P. 254–256.
30. *Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Лумпов А.А., Михалев В.А., Суглобов Д.Н.* // *Радиохимия.* 2009. Т. 51, № 2. С. 107–114.
31. *Gurzhiy V.V., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Lumpov A.A., Krivovichev S.V., Suglobov D.N.* // *Acta Crystallogr., Sect. E.* 2008. Vol. 64. P. m1145.
32. *Bellus P.A., Brown T.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102. P. 6020–6026.
33. *Atwood J.D., Brown T.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. P. 3380.
34. *Atwood J.D., Brown T.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98. P. 3155.
35. *Atwood J.D., Brown T.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98. P. 3160.
36. *Lichtenberger D.L., Brown T.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100. P. 366.
37. *Сидоренко Г.В., Мальцев Д.А., Мирославов А.Е., Степанова Е.С., Тюпина М.Ю., Лумпов А.А., Суглобов Д.Н.* // *Радиохимия.* 2017. Т. 59, № 3. С. 210–215.
38. *Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Лумпов А.А., Михалев В.А., Суглобов Д.Н.* // *Радиохимия.* 2009. Т. 51, № 1. С. 6–10.
39. *Stepanova E.S., Gurzhiy V.V., Tyupina M.Yu., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Lumpov A.A.* // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45. P. 8428–8432.
40. *Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Lumpov A.A., Suglobov D.N., Sizova O.V., Maltsev D.A., Gurzhiy V.V., Polotskii Yu.S.* // *J. Organomet. Chem.* 2012. Vol. 720. P. 1–6.
41. *Григорьев М.С., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н.* // *Радиохимия.* 1997. Т. 39, № 3. С. 207–209.
42. *Батулин Н.А., Григорьев М.С., Крючков С.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н.* // *Радиохимия.* 1994. Т. 36, № 3. С. 199–201.
43. *Григорьев М.С., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Стручков Ю.Т., Суглобов Д.Н., Яновский А.И.* // *Радиохимия.* 1995. Т. 37, № 3. С. 193–195.
44. *Горшков Н.И., Мирославов А.Е., Лумпов А.А., Суглобов Д.Н.* // *Радиохимия.* 2000. Т. 42, № 3. С. 213–217.
45. *Kodina G.E., Malysheva A.O., Klement'eva O.E., Inkin A.A., Gorshkov N.I., Lumpov A.A., Suglobov D.N.* // *J. Nucl. Radiopharm. Sci.* 2005. Vol. 6, N 3. P. 183–185.
46. *Сидоренко Г.В., Мирославов А.Е., Григорьев М.С., Гуржий В.В., Лумпов А.А., Михалев В.А., Суглобов Д.Н.* // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 1. С. 42–47.
47. *Miroslavov A.E., Shishkina A.P., Sidorenko G.V., Gurzhiy V.V., Maltsev D.A., Kurysheva E.V.* // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. P. 9238–9243.
48. *Cook J., Davison A.* // *J. Organomet. Chem.* 1996. Vol. 57, N 1–2. P. 47–51.
49. *Contrast Agents III. Radiopharmaceuticals. From Diagnostics to Therapeutics / Ed. W. Krause.* Springer, 2005.
50. *Miroslavov A.E., Alekseev I.E., Tyupina M.Yu., Lumpov A.A., Stepanova E.S., Kol'tsov V.V., Sidorenko G. V.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. Vol. 308. P. 1039–1042.
51. *Macgregor S. A., MacQueen D.* // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38. P. 4868.
52. *Ellis B.L., Gorshkov N.I., Lumpov A.A., Miroslavov A.E., Yal'fimov A.N., Gurzhiy V.V., Suglobov D.N., Braddock R., Adams J.C., Smith A.M., Prescott M.C., Sharma H.L.* // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2013. Vol. 56. P. 700–707.
53. *Soukhov V., Fadeev N., Suglobov D., Lumpov A., Miroslavov A., Gorshkov N., Kodina G.* // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2001. Vol. 44, Suppl. 1. P. S597–S599.
54. *Miroslavov A.E., Gorshkov N.I., Lumpov A.A., Yal'fimov A.N., Suglobov D.N., Ellis B.L., Braddock R., Smith A.M., Prescott M.C., Lawson R.S., Sharma H.L.* // *Nucl. Med. Biol.* 2009. Vol. 36. P. 73–79.
55. *Gorshkov N.I., Levitskaya E.M., Lumpov A.A., Miroslavov A.E., Sidorenko G.V., Suglobov D.N.* // *Labeling of Small Biomolecules Using Novel Technetium-99m Cores: Tech. Rep. Ser. no. 459.* Vienna: IAEA, 2007. Ch. 7. P. 233–248.
56. *Мирославов А.Е.* Карбонильные комплексы технеция(I)-99 и 99m: синтез, структура, координационная химия в растворах: Дис. ... д.х.н. СПб.: Радиевый ин-т им. В. Г. Хлопина, 2009.
57. *Наумова Ю.А., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В.* // IX Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2018»: Тез. докл. СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 508.

РУТЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ОСТЕКЛЫВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ (ОБЗОР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ)

© 2021 г. О. А. Устинов, С. А. Якунин, Ю. А. Воскресенская*

*Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а*

**e-mail: YAVoskresenskaya@bochvar.ru*

Получена 12.02.2020, после доработки 25.11.2020, принята к публикации 01.12.2020

Применительно к технологии остекловывания радиоактивных отходов установлено, что в растворах азотной кислоты рутений существует в виде нитратных комплексов, которые при нагревании разлагаются с выделением летучего RuO_4 при концентрации азотной кислоты выше 4 М. и при наличии разлагающихся при нагревании до NO_2 нитратов. Выделение RuO_4 при нагревании азотнокислых растворов подавляется введением восстановителей или удалением азотной кислоты из зоны реакции. Снижение летучести рутения возможно также созданием холодного защитного слоя на поверхности расплавленного стекла. RuO_4 неустойчив при температуре выше 100°C и разлагается до нелетучего RuO_2 , который каталитически ускоряет реакцию разложения. Наличие металлических поверхностей также ускоряет процесс разложения RuO_4 . Рассмотрены способы улавливания рутения из газовой фазы, показана нецелесообразность использования силикагеля для улавливания рутения.

Ключевые слова: ОЯТ, переработка, радиоактивные отходы, кальцинация, остекловывание, рутений.

DOI: 10.31857/S0033831121010023

ВВЕДЕНИЕ

При переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуются жидкие радиоактивные отходы, содержащие основную массу продуктов деления, в том числе и рутений, β -активность которого составляет около 60% активности всех продуктов деления [1]. Рутений в ОЯТ содержится в виде нескольких изотопов, из которых два радиоактивных: ^{103}Ru (период полураспада 39.5 сут), ^{106}Ru (период полураспада 1.01 года) [2].

При растворении ядерного топлива в азотной кислоте рутений может переходить в раствор в виде нитрозонитратных, нитрозонитро- и нитрозонитро-нитратных комплексов.

В литературе содержится много информации о свойствах рутения, но обобщающая характеристика его поведения в технологии остекловывания отсутствует. Для освещения этого вопроса в

настоящей статье собраны и рассмотрены сведения о формах существования рутения в азотнокислых растворах, об условиях его перехода в газовую фазу в виде RuO_4 , о его устойчивости и о способах улавливания из газового потока.

Соединения рутения в азотнокислых растворах. В литературе приводятся соединения рутения в азотнокислых растворах: нитрозотринитрат рутения в двух формах: $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; нитрозодинитрат рутения $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и предполагаемый двуядерный нитрозонитрат $(\text{RuNO})_2(\text{NO}_3)_4$. Следует отметить, что нитрозотринитрат рутения $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуется в растворе азотной кислоты при восстановлении оксидом азота тетраоксида рутения или при действии на него концентрированной азотной кислоты [3].

Нитрозотринитрат рутения термически неустойчив, при температуре выше 130°C разрушается с

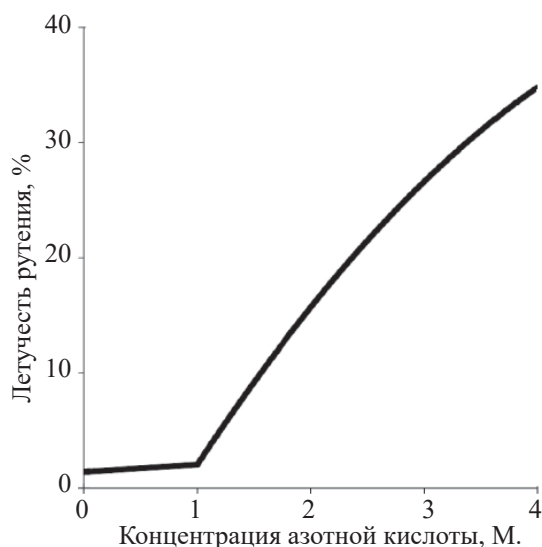
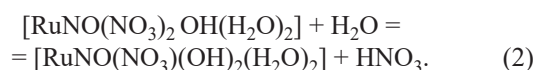
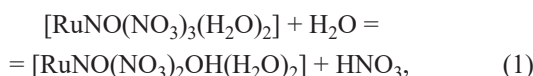


Рис. 1. Летучесть рутения в зависимости от концентрации азотной кислоты в ВАО (тигельное кальцинирование при 350°C) [8].

выделением азотнокислых паров и уносом рутения [4]. Нитрозотринитрат рутения гидролизуеться в водном растворе по реакциям (1), (2) [3]:

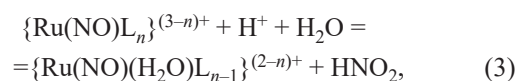


Нитрозодинитратные соединения $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуются при восстановлении RuO_4 оксидом азота в сильно разбавленном азотнокислом растворе. Нитрозодинитратные соединения, по данным работы [3], термически устойчивы.

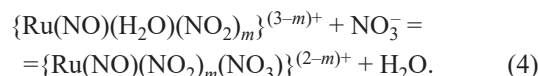
Авторы работы [4] обобщают: рутений в азотнокислых растворах присутствует в виде ранее идентифицированного и описанного ряда соединений $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_2$, причем x изменяется, в частности, в зависимости от концентрации NO_3^- .

Более широкое обобщение приводится в работе [5], в которой отмечены формы нитрозонитрата рутения(III) типа $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}]^{3-n}$ или $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_{5-n-m}\text{OH}_m(\text{H}_2\text{O})_n]^{p-}$ (ранее описанные в работе [6]), либо форма полимерных аквагидрооксационов рутения(IV) типа $[\text{Ru}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}](\text{NO}_3)_{4-x}$. Также в растворе могут присутствовать и ионы $\text{Ru}(\text{III})$ при наличии окисляющих агентов.

В работе [7] обнаружено, что в азотнокислых растворах с концентрацией HNO_3 0.1–3 М. помимо нитратных комплексов присутствуют нитрокомплексы нитрозила рутения $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_3(\text{OH})]^-$ (ранее описанные в работе [6]), которые обладают значительной химической устойчивостью. При увеличении концентрации кислоты в растворе сначала увеличивается количество комплексных форм рутения. Последующий рост кислотности среды приводит к последовательному замещению нитро- и нитритолигандов на воду



где $\text{L} = \text{ONO}^-$, NO_2^- , сопровождающемуся появлением в системе комплексов рутения с координированным нитрат-ионом, доля которых становится существенной при концентрации HNO_3 более 1 М.:



Относительно слабые рутенийнитрозилнитратные комплексы в присутствии азотистой кислоты могут быть превращены в рутенийнитрозил-нитрокомплексы, которые разлагаются при 170°C с образованием летучего RuO_4 [8, 9].

В работе [8] приводится график зависимости летучести рутения от концентрации HNO_3 в растворах, подвергаемых кальцинации (рис. 1). Под летучестью здесь и далее понимается доля рутения, выделяющегося в газовую фазу.

Летучесть рутения зависит также от поступления диоксида азота при разложении присутствующих в маточнике нитратов [10]. Это наглядно видно на рис. 2. Начало интенсивного разложения нитрата обеспечивает повышение летучести рутения.

Итак, литературные данные по соединениям рутения в азотнокислых растворах, полученные в 1950–1960-х гг. в чисто химических исследованиях [3, 6, 9, 11], используются в более поздних исследованиях процессов переработки радиоактивных отходов, в т.ч. остекловывания [2, 8, 10].

Летучесть рутения. В литературе приводятся различные данные по летучести рутения. При кальцинации раствора, имитирующего концентрат низкообогащенных отходов (low enriched waste concentrate, LEWC) и содержащего, наряду с 84 г/дм³ нитратов различных металлов,

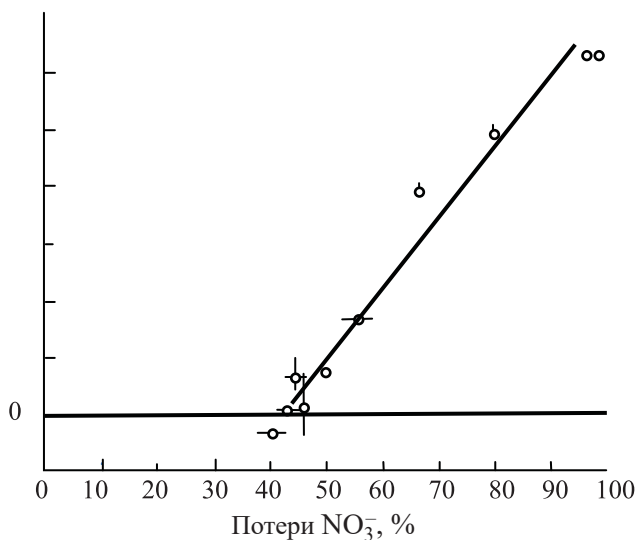


Рис. 2. Летучесть рутения в зависимости от концентрации нитрат-иона при термическом разложении имитатора отходов переработки топлива Magnox [9].

1 г/дм³ $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x$, при 1100°C в отходящие газы выделялось до 7 % Ru [12].

При остекловывании растворов, имитирующих отходы пурекс-процесса, летучесть рутения колебалась от 6.1 до 15%, что зависело, по мнению авторов, от возрастания содержания сульфатов и увеличения диаметра кальцинатора [13].

При повышенной температуре наблюдалось уменьшение летучести рутения. Так, в работе [14] сообщалось о летучести рутения в процессе кальцинации модельных растворов ~17% при 300°C, ~3.5% при 400°C, < 1% при 500–800°C.

В работе [8] сообщалось о выделении 15% рутения в виде RuO_4 при кальцинации и остекловывании высокоактивных отходов (ВАО) на пилотной установке. Выделение рутения возрастало до 30% при 180°C в результате внесения в упариваемый раствор нитрата натрия. Авторы объясняют это образованием достаточно высокого количества нитрат-ионов в жидкой фазе, которые окисляют рутениевые компоненты до RuO_4 [15].

При кальцинации при 350°C нитратных ВАО, содержащих 4 М. HNO_3 , в газовую фазу выделялось около 30% рутения [16].

В работе [4] утверждается, что испаряемое количество рутения в зависимости от рабочих условий может достигать 50% от введенного. В работе [17]

сообщалось, что при кальцинации в кипящем слое имитаторов отходов переработки топлива легководного реактора (light water reactor, LWR) при 375°C в газовую фазу выделялось до 100% рутения.

Информация по различиям в летучести рутения представлена в обобщающем материале МАГАТЭ [2], где также показано влияние разложения нитратов.

Различие в летучести рутения авторы работы [8] объясняют следующим образом. Термическая денитрация соли приводит к удалению NO_x с образованием щелочного осадочного кальцината (оксида металла). Щелочная оксидная матрица фиксирует рутений в форме рутената и подавляет образование летучего RuO_4 , который обычно образуется при концентрировании раствора HNO_3 . Если термическая денитрация медленная, добавление кислотной загрузки приводит к созданию высокой местной кислотности с выделением летучего RuO_4 , т.е. повышение концентрации NO_3^- способствует летучести рутения.

Некоторые данные по испарению и удержанию рутения перечислены в табл. 1.

Свойства RuO_4 . Температура плавления RuO_4 25.4°C, при нагревании от комнатной температуры до 100–110°C RuO_4 разлагается со взрывом, пары устойчивы только при температуре выше 1000°C. При высокой температуре пары тетраоксида рутения очень устойчивы и их разложение имеет обратимый характер. Это связано с тем, что реакция образования тетраоксида рутения из металла и кислорода менее экзотермична, чем реакция образования диоксида рутения. Поэтому при температурах выше 1000°C, когда в уравнении для свободной энергии ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) энтропийный член становится больше энтальпийного, термодинамическое равновесие между диоксидом и тетраоксидом рутения смещается в сторону образования тетраоксида, и диоксид диссоциирует на тетраоксид и металл. Ниже 600°C преобладающей реакцией является разложение тетраоксида на диоксид и кислород [3].

Найдено [18], что кинетика восстановления RuO_4 зависит от присутствия водяного пара. Влажность, по-видимому, играет роль катализатора, так же как и присутствие осадка диоксида рутения.

Авторы работы [10] провели исследование стабильности RuO_4 и установили следующее: RuO_4

Таблица 1. Испарение и удержание рутения в различных процессах отверждения жидких ВАО (средние величины) [2]

Тип кальцинации	Завод/проект ^а	Страна	Потери Ru в газовую фазу, ^б %
Кальцинация в кипящем слое	WCF ^в	США	50 ^г
Распылительная кальцинация	WSEP	США	60 ^д
	HLWIP	США	10 ⁻³ –10 ⁻¹
Кальцинирование во вращающейся печи	AVM	Франция	30
	WSEP	США	20
	Fingal	Великобритания	30
Тигельная кальцинация	Harvest	Великобритания	40 ^е
	River	Франция	15
	–	Индия	20
Керамический плавитель с жидкой загрузкой	–	СССР	80
	–	США	10 ⁻¹
	–	ФРГ	20

^а WCF – Waste Calcination Facility; WSEP – Waste Solidification Engineering Prototypes; HLWIP – High-Level Waste Immobilization Program.

^б Включая рутений в газообразной форме и частицы; без восстановителей.

^в Без остекловывания.

^г С непрямым нагревом; в кипящем слое потери рутения в 10 раз меньше.

^д С непрямым нагревом; в кипящем слое потери рутения около 10%.

^е Загрузка пульпой; загрузка частицами около 10%.

разлагается при температуре выше 120°C в течение десятков секунд; моментальное разложение происходит в присутствии восстанавливающих веществ, таких как NO и HNO₂.

На металлических поверхностях при температуре выше 100°C RuO₄ разлагается или до RuO₂, или до металлического рутения, который взаимодействует с металлической поверхностью. RuO₂ или металлический рутений взаимодействует с новой порцией RuO₄, обеспечивая таким образом протекание автокаталитической реакции [4, 8].

RuO₄, обладая значительной растворимостью в кислотных растворах (0.07–0.10 ммоль/дм³) восстанавливается в них пероксидом водорода, образующимся при облучении воды или азотистой кислоты [9, 19].

В случае присутствия в газовом потоке NO₂ вместе с RuO₄ при мольном соотношении NO₂/RuO₄ = 189 доля тетраоксида рутения в газовой фазе снижается в 168 раз, а в присутствии NO в соотношении NO/RuO₄ = 22 – в 1180 раз [20].

В работе [12] помимо RuO₄ упоминается летучее соединение нитрозилрутения RuNO, которое образуется или путем частичного разложения нитрозилнитрата при прокаливании его растворов в азотной

кислоте, или при взаимодействии RuO₄ с NO_x. По утверждению авторов указанной работы, RuNO более стабилен, чем RuO₄, легче адсорбируется на силикагеле (десятикратное увеличение емкости) при температуре до 120°C, каталитически восстанавливается на Fe/Cr при 300°C, имеет более низкое давление пара, чем RuO₄. При 20°C парциальное давление RuNO ниже 196 Па, тогда как соответствующее парциальное давление RuO₄ составляет 980 Па.

Однако авторы работы [10] при изучении растворения имитатора топлива Magnox отметили отсутствие убедительных доказательств существования летучего соединения нитрозила рутения или других газообразных соединений Ru, кроме RuO₄.

Снижение летучести рутения. Как сказано выше, снижению летучести рутения способствует связывание его в нелетучие рутенаты отгонкой азотнокислых паров [8].

Другим способом фиксации соединений рутения в азотнокислых растворах и уменьшения его летучести является использование восстановителей, таких как фосфит, гипофосфит, нитрит, формальдегид, муравьиная кислота и сахар. Восстановители (например, NO, H₂O₂) могут образовываться в растворе в результате радиолиза [2].

Наиболее применяемым способом минимизации летучести RuO_4 является разложение HNO_3 добавлением муравьиной кислоты [8]. Как сообщалось в этой работе, из кислотных ториевых нитратных отходов при температуре 250–300°C испарялось 26.2 и 27.5% рутения соответственно. Когда эти же отходы предварительно обрабатывали муравьиной кислотой в количестве 2.0 моль на моль нитрата, доля испарения снижалась до 0.07 и 0.15% соответственно. Испарение могло быть снижено до 0.007% добавлением 15%-ного избытка муравьиной кислоты. Декарбокислирование рутениевоформиатного комплекса ведет к образованию нелетучего RuO_2 . Для восстановления RuO_4 также могут быть добавлены малые количества щавелевой кислоты [8]. По утверждению авторов работы [21], RuO_4 в водных растворах восстанавливается большинством органических веществ до гидратированного диоксида.

Еще одним способом снижения летучести рутения является создание холодного слоя над расплавом стекла, что существенно (в 6–10 раз) снижает летучесть рутения [22, 23].

Улавливание летучего рутения. В нашей предыдущей работе способы улавливания тетраоксида рутения подробно перечислены и систематизированы [24]. Они включают жидкостные, сорбционные на твердых сорбентах (силикагель, оксид железа, оксид хрома), хемосорбционные на угле, пропитанном триэтилендиамином, а также каталитические восстановительные.

Отдельного рассмотрения требует вопрос применения силикагеля для улавливания RuO_4 .

В проекте Pamela [12] применительно к технологии остекловывания рассмотрена физическая адсорбция на силикагеле при температуре ниже 80°C, выше этой температуры адсорбционная способность резко снижается. Вторым барьером для Ru в проекте после пылевого скруббера в линии отходящего газа изначально был слой силикагеля, работающий при 120°C. Такой фильтр, который давал великолепные результаты, когда помещался на выходе из кальцинатора, оказался бесполезным после пылевого скруббера. Это может быть объяснено тем, что фильтры из силикагеля были разработаны для улавливания газообразных соединений рутения, тогда как после насадочного пылевого скруббера присутствуют только твердые аэрозоли RuO_2 .

В окончательном проекте установки Pamela было решено отказаться от силикагелевого фильтра.

Югославские авторы [25] обсуждали адсорбцию газообразного RuO_4 на голубом силикагеле, который содержал железо, кобальт, никель и хром. Испытания проводили при 25°C, относительной влажности 60% и времени контакта 0.3 с. В этих испытаниях было показано, что голубой силикагель удерживал 97.3–99.9% испаренного рутения. При этом на гранулах силикагеля образовывался черный осадок. По-видимому, примеси восстанавливали RuO_4 до RuO_2 .

На силикагеле получен высокий КО (>100) при температуре ниже 90°C (но выше точки росы газового потока), и силикагель мог быть частично регенерирован промывкой водой и полностью регенерирован промывкой 0.1 М. азотной кислотой. Более поздний опыт показал, что примеси (в частности, железо) в первоначально использованном силикагеле имели значительное влияние на возможность удаления Ru, т.е. силикагель адсорбирует RuO_4 , а примесь железа его восстанавливает до RuO_2 [26].

В работах [27, 28] серьезная надежда возлагалась на колонны, заполненные силикагелем в качестве сорбента для улавливания RuO_4 . Для регенерации силикагеля рутений вымывали из колонны водой (примерно 90% адсорбированных соединений рутения могут быть смыты горячей водой), т.е. улавливание силикагелем является ненадежной фиксацией рутения.

Если использовать силикагель, то его надо или нагреть выше 110°C, или пропитать восстановителями. Но силикагель неустойчив при температурных и влажностных перепадах, гигроскопичен и подвержен радиационному разрушению; следовательно, применять его для улавливания RuO_4 в любом виде нецелесообразно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Летучесть рутения в зависимости от условий процесса изменяется в широких пределах. Показано, что рутений в растворах азотной кислоты существует в виде многочисленных комплексов, которые при нагревании разлагаются с выделением летучего RuO_4 при условии концентрации азотной кислоты выше 4 М. и при наличии разлагающихся до NO_2

нитратов. RuO_4 неустойчив при температурах выше 100°C и разлагается до нелетучего RuO_2 , наличие которого катализирует разложение RuO_4 . Наличие металлических поверхностей также ускоряет процесс разложения RuO_4 . Выделение RuO_4 при нагревании азотнокислых растворов подавляется введением восстановителей или удалением азотной кислоты из зоны реакции. Снижение летучести рутения возможно также созданием защитного холодного слоя на поверхности расплавленного стекла. Рассмотрены способы улавливания рутения из газовой фазы, показана нецелесообразность использования силикагеля.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matus L., Prokopiev O., Alföldy B., Pinter A., Hozer Z.* Oxidation and Release of Ruthenium in High Temperature Air. Budapest: KFKI Atomic Energy Research Institute, 2002. 44 p.
2. Control of Semivolatile Radionuclides in Gaseous Effluents at Nuclear Facilities: Tech. Rep. Ser. N 220. Vienna: IAEA, 1982. 68 p.
3. *Звягинцев О.Е., Колбин Н.И., Рябов А.Н., Автократова Т.Д., Горюнов А.А.* Химия рутения. М.: Наука, 1965. 300 с.
4. *Jouan A., Bonniaud R., Laude F., Sombret C.* // Proc. Seminar on Radioactive Effluents from Nuclear Fuel Reprocessing Plants (Karlsruhe, Nov. 23–25, 1977). Luxembourg: Commission of European Communities, 1978. P. 621–652.
5. *Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В.* Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 616 с.
6. *Walles R.M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol. 20. P. 283–289.
7. *Кабин Е.В.* Образование и превращения нитрато-комплексов нитрозорутения в нитритно-нитратных азотнокислых растворах: Автореф. дис. ... к. х. н. Новосибирск: ИХ СО РАН, 2012. 24 с.
8. *Rimshaw S.J., Case F.N., Tompkins J.A.* Volatility of Ruthenium-106, Technetium-99 and Iodine-129, and the Evolution of Nitrogen Oxide Compounds during the Calcination of High-Level, Radioactive Nitric Acid Waste: Oak Ridge Natl. Lab. Rep. ORNL-5562. 1980. 49 p.
9. *Fletcher J.M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 8. P. 277–287.
10. *Cains P.W., Yewer K.C., Waring S.* Radiochim. Acta. 1992. Vol. 56. P. 99–104.
11. *Fletcher J.M., Jenkins I.L., Lever F.M., Martin F.S., Powell A.R., Todd R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1955. Vol. 1. P. 378–401.
12. *Klein M., Weyers C., Goossens W.R.A.* // Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf. Held in Baltimore, Maryland, 12–16 August, 1984. CONF-840806. 1985. Vol. 1. P. 702–731.
13. *McElroy J.L., Hartley J.N., Mendel J.E., Richardson G.L.* Pot Solidification Performance during Final Radioactive Tests in Waste Solidification Engineering Prototypes. Waste Solidification Program. Vol. 9. BNWL-1628. Richland, Washington: Battelle Pacific Northwest Lab., 1972. 216 p.
14. *Igarashi H., Kato K., Takahashi T.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1992. Vol. 29. P. 576–581.
15. *Kayo S., Yasuyuki U., Youichi E.* // Procedia Chem. 2016. Vol. 21. P. 82–86.
16. *Ross W.A., Mendel J.E., Bradley D.J., Roberts F.P., Bunnell L.R., Turcotte R.P., Gray W.J., Wald J.W., Katayama Y.B., Weber W.E., Mellinger G.B., Westsik J.H.* Annual Report on the Characteristics of High-Level Waste Glasses. BNWL-2252. Richland, Washington: Battelle Pacific Northwest Lab., 1977. P. 81.
17. *Korn D., McWhorter R., Field E.L., Raudenbush M., Goldstein L., Stoller S.M.* Technical Support of Standards for High-level Radioactive Waste Management. Vol. B: Engineering Controls. EPA 520/4-79-007B. Cambridge, Massachusetts: Arthur D. Little, 1977. 273 p.
18. *Mun C., Cantrel L., Madic C.* // Radiochim. Acta. 2007. Vol. 95. P. 643–656.
19. *Anderson J.S., McConnell J.D.M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1955. Vol. 1, N 6. P. 371–377.
20. *Mun C., Cantrel L., Madic C.* // Nucl. Technol. 2006. Vol. 156, N 3. P. 332–346.
21. *Matsuoka S., Kodama T., Izumi I.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2004. Vol. 41, N 4. P. 466–472.
22. *Goles R.W., Perez J.M., MacIsaac B.D., Siemer D.D., McCray J.A.* Test Summary Report INEEL Sodium-Bearing Waste Vitrification Demonstration RSM-01-1. PNNL-13522. Richland, Washington: Pacific Northwest National Lab., 2001. 225 p.
23. *Goles R.W., DelDebbio J.A., Kirkham R.J., MacIsaac J.A.,*

- McCray J.A., Siemer D.D., Soelberg N.R.* Test Summary Report INEEL Sodium-Bearing Waste Vitrification Demonstration RSM-01-2. PNNL-13869. Richland, Washington: Pacific Northwest National Lab., 2002. 18 p.
24. *Воскресенская Ю.А., Устинов О.А., Якунин С.А.* // Атом. энергия. 2013. Т. 115, вып. 1. С. 155–158.
25. *Vujisić Lj., Nikolić R.* // Proc. 17th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conf. Cambridge, MA: Harvard Air Cleaning Lab., 1983. P. 123–130.
26. CD-ROM: Capture, Retention and Conditioning of Gaseous Radioactive Waste. Annex to Treatment of Radioactive Gaseous Waste. Vienna: IAEA, 2014. 494 p.
27. *Christian J.D., Pence D.T.* Critical Assessment of Methods for Treating Airborne Effluents from High-level Waste Solidification Processes: Report PNL-2486. Richland, Washington: Battelle Pacific Northwest Labs, 1977. 162 p.
28. *Schindler R.E.* // Proc. 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conf. Held in Boston, MA, 7–10 August 1978. 1979. Vol. 1. P. 82–94.

ЭКСТРАПОЛЯЦИОННЫЕ ОЦЕНКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИХОНИЯ, ТЕННЕССИНА И ОГАНЕСОНА

© 2021 г. Ю. В. Норсеев*

*Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна Московской обл., ул. Жолио-Кюри, д. 6
e-mail: norseev@jinr.ru; norseev@yahoo.com

Получена 03.10.2019, после доработки 03.10.2019, принята к публикации 27.12.2019

Метод сравнительного расчета, основанный на корреляции одних свойств с другими в группе элементов-аналогов и неоднократно применявшийся для определения свойств астата, можно использовать для оценки некоторых физико-химических свойств теннессина, оганесона и нихония. В группах этих элементов наблюдается прямолинейная зависимость одних их свойств от других свойств.

Ключевые слова: теннессин, оганесон, нихоний, астат, радон, свойства, метод сравнительного расчета.

DOI: 10.31857/S0033831121030035

Определение физико-химических свойств сверхтяжелых элементов, получаемых в виде одиночных атомов, представляет неоспоримый интерес [1]. Поскольку прямое изучение этих свойств весьма затруднительно, важное значение приобретают методы расчета физико-химических характеристик элементов. Для расчетов привлекаются различные варианты модели Томаса–Ферми [2], макроскопически-микроскопические модели и модели на основе метода Хартри–Фока [3]. Наибольший объем информации о свойствах сверхтяжелых элементов получен с помощью различных релятивистских методов теории функционала электронной плотности [4]. Усилиями многих ученых была создана микроскопическая теория атомных ядер – стройная система физических закономерностей.

Наряду с вышеперечисленными методами определения свойств элементов, получаемых в предельно малом количестве, вероятно, можно использовать методы, основанные на поисках закономерностей в изменении физико-химических свойств в рядах соединений-аналогов. Система методов сравнительного расчета (МСР), предложенная М.Х. Карапетьянцем [5], основана на сопоставлении свойств веществ и дает возможность линейно связать одни

физико-химические характеристики элементов-аналогов с другими характеристиками. Впервые метод сравнительных расчетов был описан в книге, вышедшей в 1965 г. [5]. Книга была переиздана в 2014 г. и вновь выпущена в 2019 г. При этом либо строится зависимость величин свойств от параметров, характеризующих индивидуальность элемента (атомный номер, атомная масса, ковалентный или ионный радиус), либо сравниваются физико-химические свойства соединений в гомологических рядах. Этот метод позволяет сделать оценку свойств неизученных веществ. Метод сравнения неоднократно использовался при определении ряда физико-химических свойств астата и его соединений [6]; пример приведен на рис. 1.

В дальнейшем вместо времени удерживания анализируемых астаторганических соединений при их газохроматографическом определении использовались индексы удерживания, предложенные Ковачем [7]. Индексы удерживания не зависят от скорости подачи газа-носителя.

Для всех полученных нами органических соединений астата были определены газохроматографические индексы удерживания на полярных и неполярных жидких фазах [6, 8].

Таблица 1. Экстраполяционная оценка геометрических параметров астата [15, 16]

Параметр	Галогенбензолы		Галогентолуолы		Литературные расчетные оценки [17]
	сквалан	апиезон	сквалан	апиезон	
Ковалентный радиус, Å	1.52	1.52	1.51	1.52	1.46
Ван-дер-ваальсовый радиус, Å	2.38	2.39	2.38	2.39	2.32
Атомный радиус, Å	1.49	1.48	1.48	1.48	1.46
Ионный радиус At ⁻ , Å	2.39	2.39	2.39	2.39	2.3
Атомный объем, м ³ /моль	27.8	27.73	27.66	27.67	–
Межатомное расстояние C–At в астатароматике, Å	2.23	2.24	2.24	2.24	2.24

Поскольку индексы удерживания органических производных были экспериментально найдены не только для астата, но и легких галогенов, эти величины были использованы для определения ряда физико-химических свойств соединений астата методом сравнительного расчета.

Линейная зависимость между логарифмами индексов удерживания различных органических галоидпроизводных с одним и тем же радикалом и их температурами кипения дала возможность экстра-

поляционно определить температуры кипения астаталифатических соединений как нормального, так и разветвленного строения [9, 10], а также астатароматических соединений [8].

Методом сравнительного расчета были определены температуры кипения синтезированных малоустойчивых *o*-, *m*- и *n*-изомеров астатнитробензола: 303, 297 и 303°C соответственно [11], а также астаталлила: $129 \pm 2^\circ\text{C}$ [12].

Для ароматических соединений астата были оценены теплоты испарения [13], рефракция связи углерод–астат [14] и дипольные моменты [14].

Метод сравнительного расчета позволил определить не только некоторые характеристики впервые полученных соединений астата [6], но и оценить ряд параметров элементарного астата (табл. 1).

Данные, полученные на основе экстраполяционных оценок физико-химических свойств астата, мало отличаются от величин, указанных в литературе, найденных другими расчетными методами.

Можно ожидать, что метод сравнительных расчетов позволит оценить ряд свойств труднодоступных сверхтяжелых элементов. Например, для расчета радиуса иона теннессина можно провести сравнение с его ковалентным радиусом (табл. 2):

$$\lg Y = aX + b. \quad (1)$$

По методу наименьших квадратов зависимость $\lg Y$ от X для F, Cl, Br, I, At имеет вид¹ $\lg Y = 0.003X + 1.4556$. Отсюда расчетный радиус иона теннессина равен $X = (2.217 - 1.4556)/0.003 = 254$.

¹ Расчеты проводили по стандартной компьютерной программе «МНК и регрессионный анализ Онлайн+Графики. (Линейная регрессия).»

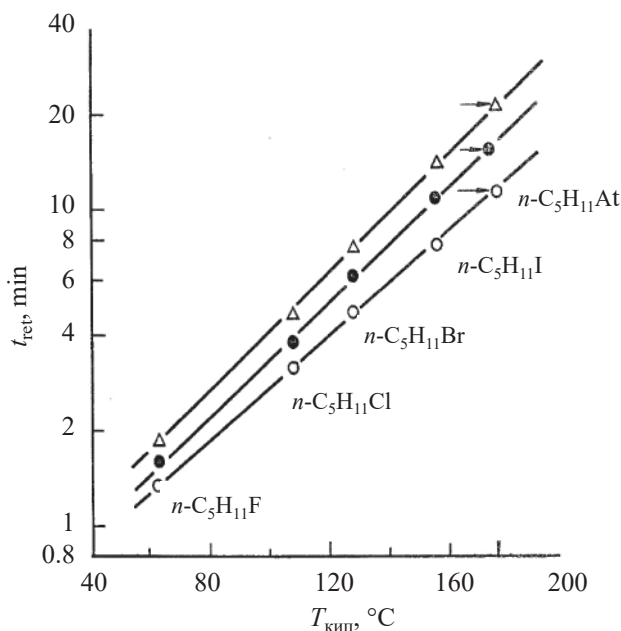


Рис. 1. Зависимость логарифма времени удерживания *n*-пентилгалогенидов от их температур кипения при температурах колонки 140 (треугольники), 150 (черные кружки) и 160°C (светлые кружки). Температура кипения C₅H₁₁At найдена равной 175°C.

Таблица 2. К оценке радиуса иона теннессина

Параметр	Фтор	Хлор	Бром	Иод	Астат	Теннессин (литературные данные)
Радиус иона, пм (X)	133	181	196	220	239	333 [19]
Ковалентный радиус, пм	72	102 ± 4	114	133	152	165 [18]
$\lg Y$	1.857	2.012	2.057	2.124	2.181	2.217

Таблица 3. Свойства фтора, хлора, брома, иода, астата и теннессина

Параметр	Фтор	Хлор	Бром	Иод	Астат	Теннессин	
						литературные данные	МСП
Радиус атома, пм	64; 73	99	114	136	148	176 [18,19]	166 ± 7
Радиус иона, пм	133	181	196	220	239	333 [19]	260 ± 8
Ковалентный радиус, пм	72	102 ± 4	114	133	152	165 [18]	167 ± 8
Энергия ионизации (J_1), эВ	17.41	13.01	11.84	10.45	9.50	7.64 [19]	8.5 ± 0.5
Сродство к электрону, эВ	3.45	3.61	3.37	3.08	2.8	1.45 ± 0.03 [19]	2.5 ± 0.2
Температура плавления, °С	-219.7	-100.95	-7.25	113.5	230, 244	300–500 [20]	400 ± 50
Температура кипения, °С	-183, -188	-34.55	58.6, 59.82	184.35	309, 317	550–610 [20]	550 ± 50
Плотность, г/см ³	1.51	1.57	3.1	4.9	6.3–6.5 [19]	7.1–7.3 [21]	8.5 ± 0.7
Относительная электроотрицательность	4.0	3.0	2.8	2.5	~2/2	~2	1.9 ± 0.1

Графическое сравнение логарифма ковалентных радиусов галогенов с их радиусами ионов представлено на рис. 2.

При сравнении логарифма атомных радиусов галогенов с их ионными радиусами величина ионного радиуса теннессина оказалась равной 256 пм, при сравнении логарифма энергии ионизации – 274 пм и при сравнении логарифма относительной электроотрицательности – 258 пм. Разброс зависит от точности определения свойства предыдущих элементов-аналогов.

В табл. 3 показаны некоторые физико-химические характеристики элементов группы галогенов. Для теннессина приведены как литературные данные, так и данные, найденные методом сравнительных расчетов.

Метод сравнительного расчета был использован и при оценке некоторых свойства оганесона, кото-

рые представлены в табл. 4. Теоретически предполагается, что оганесон будет несколько активнее радона.

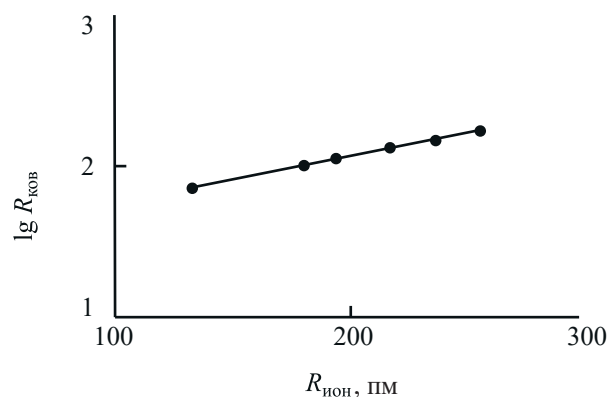
**Рис. 2.** Зависимость логарифма ковалентных радиусов F, Cl, Br, I, At и Ts от их ионных радиусов.

Таблица 4. Свойства гелия, неона, аргона, криптона, ксенона, радона и оганесона

Параметр	Гелий	Неон	Аргон	Криптон	Ксенон	Радон	Оганесон	
							литературные данные	МСП
Атомный радиус, пм	31	38	71	88	108	214, 134	152 [18]	150 ± 5
Ковалентный радиус, пм	28	58	106	116	140	150	230 [22]	177 ± 7
Температура плавления, °С	-272.2	-248.6	-189.35	-156.6	-111.85	-71.15		-45 ± 10
Температура кипения, °С	-268.94	-246.05	-185.85	-153.2	-107.05	-61.75	80 ± 30 [23]	-35 ± 8
Энергия ионизации (J_1), кДж·моль ⁻¹ /эВ	2361.3/ 24.47	2079.4/ 21.56	1519.6/ 15.76	1350/ 13.99	1170/ 12.13	1036.5/ 10.74	839.4 [20]/ 8.7	837 ± 5/9.01
Удельная теплота испарения, кДж/моль	0.0829	1.74	6.45	9.05	12.65	18.1	19.4 [24]	19 ± 1
Плотность, г/л	0.147	1.204	1.7837	2.155	3.52	4.4	4.9–5.1 [21]	5 ± 0.2

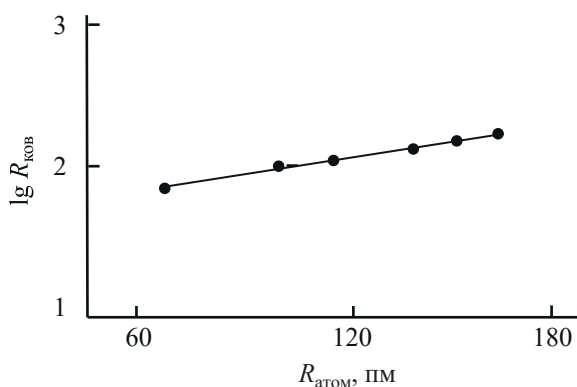


Рис. 3. Зависимость логарифма ковалентных радиусов F, Cl, Br, I, At и Ts от их атомных радиусов.

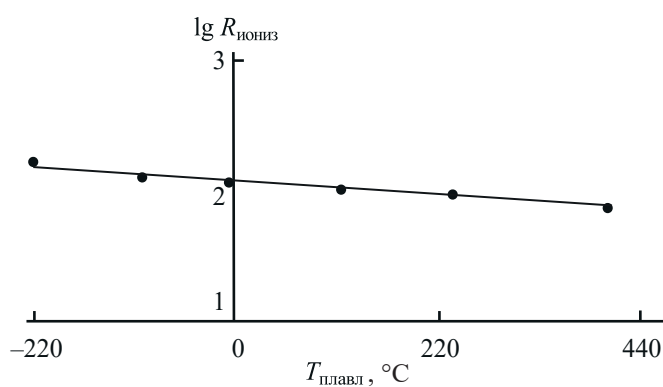


Рис. 4. Зависимость логарифма энергии ионизации F, Cl, Br, I, At и Ts от их температур плавления.

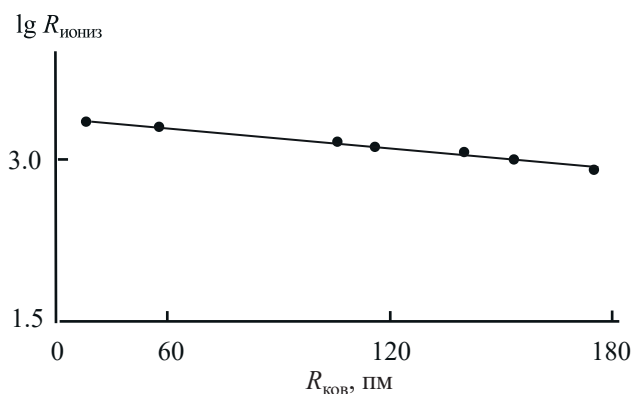


Рис. 5. Зависимость логарифма энергии ионизации He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn и Og от их ковалентных радиусов.

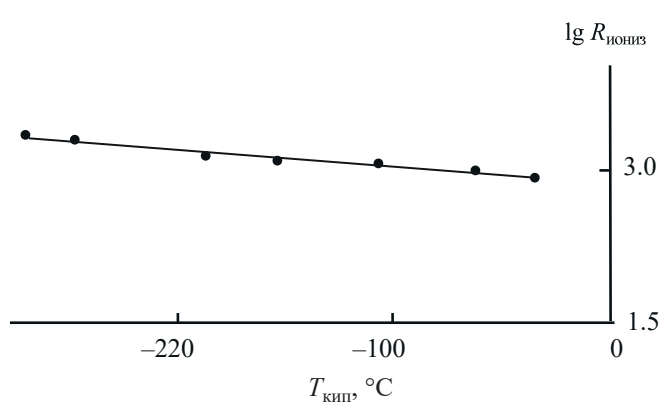


Рис. 6. Зависимость логарифма энергии ионизации He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn и Og от их температур кипения.

Таблица 5. Энтальпии адсорбции Ga, In, Tl, Nh

Параметр	Ga	In	Tl	Nh	
				литературные данные	МСП
Энтальпия адсорбции на кварце, кДж/моль	350 ± 20	227 ± 10 [29]	134 ± 15 [30], 158 ± 3 [32]	57.8 [31], 68.2 ± 13 [33]	75 ± 15
Энтальпия адсорбции на золоте, кДж/моль	450 ± 30	315 ± 10 [29]	270 ± 10 [30]	~100 [34], 180 ± 20 [31, 33]	190 ± 30

На рис. 3, 4 показаны прямолинейные зависимости, образующиеся при сравнении одних свойств галогенов с другими свойствами.

Значительные сведения о свойствах сверхтяжелых элементах содержатся в работе [25]. Рисунки 5–7 еще раз иллюстрируют возможность применения метода сравнительного расчета для вычисления свойств труднодоступных элементов.

Следует отметить, что Дубна лидирует не только в синтезе новых сверхтяжелых элементов [26],

но в изучении их свойств. Первые эксперименты по химии нихония были успешно проведены в Дубне [27, 28] непосредственно за мишенью. Газофазные термохроматографические исследования показали его повышенное взаимодействие с поверхностью золота [27].

В ряду галлия, индия, таллия и нихония только для In и Tl были экспериментально найдены значения энтальпии адсорбции на кварце и золоте (табл. 5). С использованием этих данных была экс-

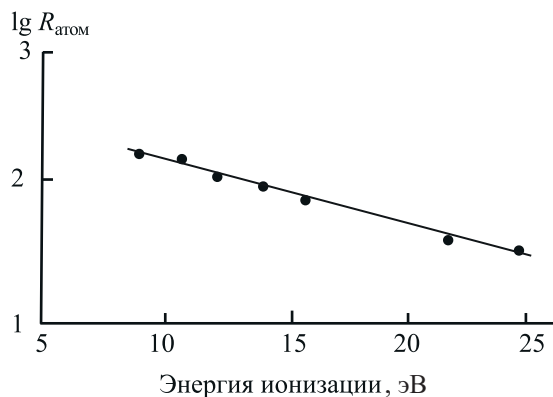
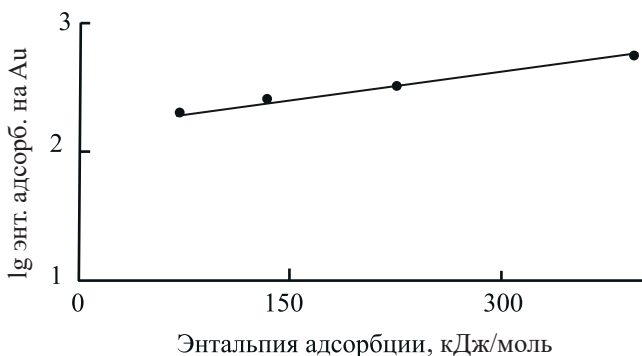
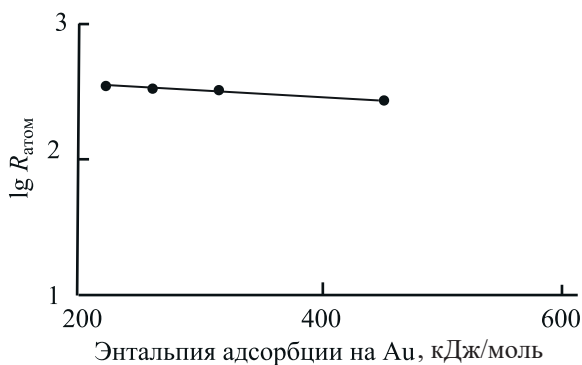
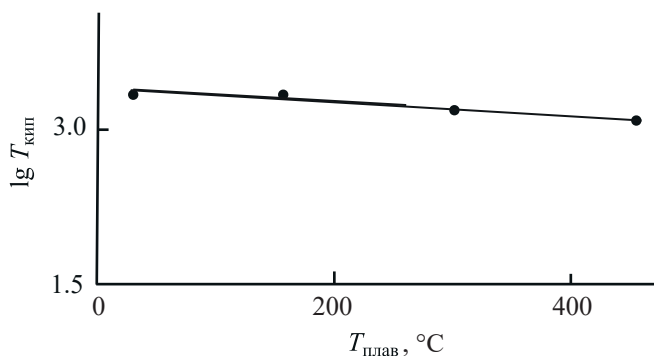
**Рис. 7.** Зависимость логарифма атомного радиуса He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn и Og от их энергии ионизации.**Рис. 8.** Зависимость логарифма энтальпии адсорбции Ga, In, Tl и Nh на золоте от их энтальпии адсорбции на кварце.**Рис. 9.** Зависимость логарифма атомного радиуса Ga, In, Tl, Nh от их энтальпии адсорбции на золоте.**Рис. 10.** Зависимость логарифма температуры кипения Ga, In, Tl и Nh от их температуры плавления.

Таблица 6. Свойства галлия, индия, таллия и ниохония

Параметр	Ga	In	Tl	Nh	
				литературные данные	МСП
Атомный радиус, пм	139	166	171	170 [18]	180–200
Ковалентный радиус, пм	126	144	148	172–180[21]	170 ± 10
Ионный радиус M ⁺ , пм	110	130	147		165 ± 5
Температура плавления, °С	29.8	156.8	303.6	430 [18]	455 ± 10
Температура кипения, °С	2516	2323	1457	1157 [18]	1200 ± 50
Теплота испарения, кДж/моль	255.8	227.8	174.8	130 [22]	130 ± 10
Работа выхода электрона, эВ	3.96	3.80	3.70		3.6 ± 0.1
Энтальпия испарения, кДж/моль	270.3	231.8	166.1	130 [22]	115 ± 10
Плотность, г/см	5.91	7.36	11.85	16–18 [18]	17 ± 2

траполяционно рассчитана энтальпия адсорбции галлия на кварце и золоте (рис. 8), и в дальнейшем эти величины наравне с другими использовали в экстраполяционных расчетах свойств ниохония (табл. 5; рис. 9, 10).

Найденные методом сравнительного расчета свойства ниохония представлены в табл. 6.

Метод сравнительного расчета еще раз подтверждает прозорливость Д.И. Менделеева при создании им Периодической системы элементов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оганесян Ю.Ц., Дмитриев С.Н.* // Успехи химии. 2016. Т. 85, вып. 9. С. 901–916.
2. *Лундквист С., Марч Н.* Теория неоднородного электронного газа. М.: Мир, 1987. 400 с.
3. *Moshinsky M.* // Am. J. Phys. 1968. Vol. 36. P. 52–53.
4. *Dreizler R., Gross E.* Density Functional Theory. New York: Plenum, 1995.
5. *Каранетьянци М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965; М.: ЛЕНАНД, 2014; М.: ЛЕНАНД (УРСС), 2019.
6. *Норсеев Ю.В.* Изучение химии астата в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна). Открытие и исследование свойств новых неорганических и органических соединений астата, синтез терапевтических радиофармпрепаратов: Сообщ. ОИЯИ P12-2013-32. 2013. 65 с.
7. *Kovats E.* // Helv. Chim. Acta. 1958. Vol. 41. P. 1915–1932.
8. *Вашиаров Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А.* Сообщ. ОИЯИ 12-12188. Дубна, 1979. 14 с.
9. *Kolachkovsky A., Norseyevev Y.V.* // J. Chromatogr. 1973. Vol. 84. P. 175–180.
10. *Gesheva M., Kolachkovsky A., Norseyevev Y.V.* // J. Chromatogr. 1971. Vol. 60, № 3. P. 414–417.
11. *Вашиаров Л., Норсеев Ю.В., Фоминых В.И., Халкин В.А.* // Радиохимия. 1982. Т. 24, № 1. С. 95–99.
12. *Норсеев Ю.В., Вашиаров Л., Сюч З.* // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 2. С. 182–185.
13. *Вашиаров Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А.* Сообщ. ОИЯИ P6-80-158. Дубна, 1980. 7 с.
14. *Вашиаров Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А.* Сообщ. ОИЯИ P12-81-511. Дубна, 1981. 6 с.
15. *Норсеев Ю.В., Вашиаров Л.* Сообщ. ОИЯИ P12-93-129. Дубна, 1993. 6 с.
16. *Норсеев Ю.В.* // Радиохимия. 1995. Т. 37, вып. 3. С. 243–252.
17. *Ожигов Е.П.* // ЖФХ. 1964. Т. 34, № 10. С. 3519–3519.
18. *Hoffman D.C., Lee D.M., Pershina V.* // Transactinides and the Future Elements: vol. 3 of The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds N. Edelstein, J. Fuger. Dordrecht: Springer, 2011. 4th ed.
19. *Chang Z., Li J., Dong C.* // J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114. P. 13388–13394.
20. *Haire R.* // Transactinides and the Future Elements: vol. 3 of The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds N. Edelstein, J. Fuger. Dordrecht: Springer, 2006. 3rd ed. P. 1724.
21. *Bonchev D., Kamenska V.* // J. Phys. Chem. 1981. Vol. 85, N 9. P. 1177–1186.

22. *Seaborg G.T.* Transuranium element (chemical element) // *Encyclopedia Britannica*. Retrieved March 16, 2010.
23. *Fricke B.* Superheavy elements: a prediction of their chemical and physical properties // *Structure and Bonding*. 1975. Vol. 21: Recent Impact of Physics on Inorganic Chemistry. P. 89–144.
24. *Nash C.S.* // *J. Phys. Chem. A*. 2005. Vol. 109, N 15. P. 3493–3500.
25. *Eichler R., Eichler B.* // Thermochemical Properties of the Elements Rn, 112, 114, and 118 (PDF). Paul Scherrer Institut. Retrieved Oct. 23, 2010.
26. *Oganessian Yu.Ts.* Discovering Superheavy Elements. Oak Ridge National Laboratory. Retrieved April 21, 2017.
27. *Dmitriev S.N., Aksenov N.V., Alibin Y.V., Bozhikov G.A., Chelnokov M.L., Chepygin V.I., Eichler R., Isaev A.V., Katrasev D.E., Lebedev V.Ya., Malyshev O.N., Petrushkin O.V., Porobanuk L.S., Ryabinin M.A., Sabel'nikov A.V., Sokol E.A., Svirikhin A.V., Starodub G.Ya., Usoltsev I., Vostokin G.K., Yeregin A.V.* // *Mendeleev Commun.* 2014. Vol. 24, N 5. P. 253–256.
28. *Aksenov N.V., Steinegger P., Abdullin F.Sh., Albin Y.V., Bozhikov G.A., Chepiggin V.I., Eicher R., Lebedev V.Ya., Madumarov A.Sh., Malyshev O.N., Petrushkin O.V., Polyakov A.N., Popov Y.A., Sabel'nikov A.V., Sagaidak R.N., Shirokovsky I.V., Shumeiko M.V., Starodub G.Ya., Tsyganov Yu.A., Utyonkov V.K., Voinov A.A., Vostokin G.K., Yaregin A.V., Dmitriev S.N.* // *Eur. Phys. J. A*. 2017. Vol. 53. Article 158.
29. *Serov A., Eichler R., Dressier R., Piguet D., Türler A., Vögele A., Wittwer D., Gäggeler H.W.* // *Radiochim. Acta*. 2011. Vol. 99, N 2. P. 95–101.
30. *Serov A., Eichler R., Dressier R., et al.* // *Radiochim. Acta*. 2013. Vol. 101. P. 421–426.
31. *Pershina V.* // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120. P. 20232–20238.
32. *Steinegger P., Asai M., Dressler R., Eichler R., Kaneya Y., Mitsukai A., Nagame Y., Piguet D., Sato T., Schadel M., Takeda S., Toyoshima A., Tsukada K., Turler A., Vascon A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120, N 13. P. 7122–7132.
33. *Eichler B., Rossbach H.* // *Radiochim. Acta*. 1983. Vol. 33 P. 121–125.
34. *Rusakov A., Demidov Y., Zaitsevskii A.* // *Centr. Eur. J. Phys.* 2013. Vol. 11. P. 1537–1540.

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА И ПЛУТОНИЛА С КАРБАМИДОМ

© 2021 г. Л. Б. Серезкина^{а,*}, М. С. Григорьев^б, Е. Ф. Рогалева^а,
А. М. Федосеев^б, В. Н. Серезкин^а

^а Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева,
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1;

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

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Получена 27.02.2020, после доработки 18.05.2020, принята к публикации 25.05.2020

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов двух оксалатсодержащих комплексов уранила: $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) и нового комплекса плутонила $(\text{NH}_4)_2\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), где Urea – карбамид. Кристаллы I–III содержат островные комплексы $[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{Urea})]^{2-}$ (An = U или Pu), принадлежащие к группе $\text{AB}^{0,1}_2\text{M}^1$ (A = UO_2^{2+} или PuO_2^{2+} , $\text{B}^{0,1} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{M}^1 = \text{Urea}$). Установлена изоструктурность I–III. С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле обсуждено влияние природы внешнесферных катионов на особенности межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов.

Ключевые слова: комплексы, оксалаты, уранил, плутонил, рентгеноструктурный анализ, полиэдры Вороного–Дирихле, ИК-спектры

DOI: 10.31857/S0033831121030047

Оксалаты актинидов давно и сравнительно широко используются в разнообразных технологических процессах. В частности, оксалат уранила и его производные применяют для очистки и получения металлического урана и его оксидов, а также при переработке и утилизации ядерного топлива [1]. Оксалат-ионы совместно с некоторыми другими представителями гомологического ряда $[\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}]^{2-}$ дианионов алифатических α, ω -дикарбоновых кислот часто используются в качестве линкеров, связывающих атомы металлов в структурах гибридных металлоорганических каркасов (в том числе и уранорганических [2–12]), которые активно изучаются в последние десятилетия.

Оксалатсодержащие соединения U(VI) чаще всего принадлежат к классу гетеролигандных комплексов, в которых оксалат-ионы сосуществуют с ацидо- или электронейтральными лигандами разной природы [13–18]. Так, более полуве-

ка известна группа оксалаток комплексов состава $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (R = Na, K, Rb, Cs, NH_4) [19, 20], однако до настоящего времени установлено строение только калиевого производного [21]. Данная работа предпринята с целью выяснения влияния природы внешнесферных одновалентных катионов и металла-комплексобразователя на строение кристаллов $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (R = NH_4 (I) или Rb (II), Urea – карбамид) и $(\text{NH}_4)_2\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I и II синтезировали по ранее описанным [19, 20] методикам.

Новый комплекс $(\text{NH}_4)_2\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III) получали по следующей методике. Аликвоту 0.1 мл раствора $^{239}\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ (0.02 ммоль) в трехмольной азотной кислоте упаривали с концентри-

рованной хлорной кислотой. Полученный сухой остаток растворяли в 0.2 мл воды, добавляли 0.1 мл насыщенного при комнатной температуре раствора оксалата аммония (0.04 ммоль) и 0.2 мл одномолярного раствора карбамида (0.2 ммоль). Исходные молярные соотношения реагентов составляли 1 : 2 : 10. Полученный раствор выдерживали при 6°C в течение нескольких часов до появления кристаллов **III**.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Карра Арех II. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных по программе SAINT-Plus [22]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на погло-

щение с использованием программы SADABS [23]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [24]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [25]) по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н групп NH_2 размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экви}}(\text{N})$. Атомы Н молекул воды и катионов аммония локализованы на разностных Фурье-синтезах электронной плотности и уточнены с $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{экви}}(\text{O}, \text{N})$ и ограничением длин связей О–Н и угла Н–О–Н для молекул воды или с наложением условий равенства длин связей Н–Н и углов Н–Н–Н для катионов аммония. Кристаллографические характеристики и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Значения основных

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I**), $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**) и $(\text{NH}_4)_2\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**III**)

Параметр	I	II	III
Сингония, пространственная группа, Z		Моноклинная, $P2_1/c$, 4	
a , Å	8.8353(3),	8.9061(11),	8.8453(3),
b , Å	6.4682(2),	6.5265(9),	6.3948(2),
c , Å	24.7305(6)	24.470(3)	24.6883(8)
β , град	94.875(1)	96.248(3)	95.381(2)
V , Å ³	1408.20(7)	1413.9(3)	1390.31(8)
D_x , г/см ³	2.642	3.265	2.695
μ , мм ⁻¹	11.599	18.386	4.815
T , К		100(2)	
Излучение, λ , Å		MoK α , 0.71073	
Размер образца, мм	0.12×0.10×0.08	0.24×0.12×0.10	0.18×0.08×0.04
Тип сканирования		φ и ω	
T_{min} , T_{max}	0.405, 0.457	0.105, 0.261	0.698, 0.831
Область сбора данных по φ , град	4.168, 29.997	4.188, 29.997	4.188, 29.997
Область h, k, l	$-12 \leq h \leq 12$, $-9 \leq k \leq 9$, $-34 \leq l \leq 33$	$-12 \leq h \leq 12$, $-8 \leq k \leq 9$, $-34 \leq l \leq 34$	$-11 \leq h \leq 12$, $-8 \leq k \leq 8$, $-30 \leq l \leq 34$
Число отражений: измеренных/ независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	12916/4082, 0.0442/3090	15069/4115, 0.0816/3203	11547/4017, 0.0605/2983
Метод уточнения		Полноматричный МНК по F^2	
Число уточняемых параметров	229	205	229
Факторы недоверности:			
wR_2 по N_1	0.0467	0.0939	0.0603
R_1 по N_2	0.0259	0.0410	0.0342
S	0.997	0.986	0.966
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	0.883/–1.064	2.615/–3.812	1.150/–1.780

Таблица 2. Геометрические характеристики полиэдров An в структурах **I**, **II** и **III**

Структура I , пентагональная бипирамида UO ₇				
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % ^a	Угол	ω, град
U1–O1	1.773(3)	21.32	O1U1O2	178.95(12)
U1–O2	1.773(3)	21.36	O11U1O9	78.22(9)
U1–O3	2.408(3)	10.55	O7U1O9	66.46(9)
U1–O5	2.402(2)	11.13	O11U1O5	79.15(10)
U1–O7	2.342(3)	11.31	O7U1O3	70.16(9)
U1–O9	2.374(3)	11.32	O5U1O3	66.01(9)
U1–O11	2.298(3)	13.02		
Структура II , пентагональная бипирамида UO ₇				
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % ^a	Угол	ω, град
U1–O1	1.781(6)	21.24	O2U1O1	178.6(2)
U1–O2	1.772(5)	21.37	O3U1O8	78.64(18)
U1–O3	2.324(5)	12.75	O8U1O10	66.61(17)
U1–O4	2.400(5)	11.05	O10U1O6	71.00(17)
U1–O6	2.391(5)	10.77	O3U1O4	77.74(18)
U1–O8	2.356(5)	11.64	O6U1O4	66.05(18)
U1–O10	2.358(5)	11.17		
Структура III , пентагональная бипирамида PuO ₇				
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % ^a	Угол	ω, град
Pu1–O1	1.737(4)	21.70	O1Pu1O2	179.20(18)
Pu1–O2	1.744(4)	21.64	O11Pu1O9	78.83(13)
Pu1–O3	2.410(4)	10.42	O7Pu1O9	67.30(13)
Pu1–O5	2.399(4)	10.95	O11Pu1O5	76.99(13)
Pu1–O7	2.336(4)	11.23	O5Pu1O3	66.69(13)
Pu1–O9	2.366(4)	11.33	O7Pu1O3	70.20(13)
Pu1–O11	2.303(4)	12.74		

^a Ω – здесь и далее телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π ср), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

длин связей и валентных углов для полиэдров AnO₇ приведены в табл. 2. Для определения координационных чисел (КЧ) атомов использовали метод пересекающихся сфер [26]. Координаты атомов и величины температурных параметров кристаллических структур **I–III** депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 1971566, 1971567 и 1971568 соответственно.

ИК спектры измерены при комнатной температуре в диапазоне 500–4000 см⁻¹ на Фурье-спектрометре ФТ-801. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr. Отнесение полос поглощения выполнено с учетом работ [27–29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные рентгенографические данные свидетельствуют об изоструктурности соединений **I–III** и калиевого аналога [21], кристаллизующихся в пространственной группе *P2₁/c*. Атомы актинида (An = U или Pu) проявляют КЧ 7. Координационными полиэдрами (КП) An являются пентагональные бипирамиды, на главной оси которых находятся атомы кислорода актинильных групп AnO₂²⁺. Диоксокатионы AnO₂²⁺ имеют практически симметричное (расстояния U–O равны 1.772 и 1.773 Å (**I**), 1.781 и 1.772 Å (**II**), а расстояния Pu–O – 1.737 и 1.744 Å) и линейное строение (∠O–An–O ≈ 179°).

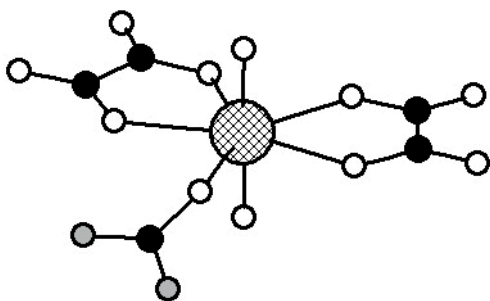


Рис. 1. Строение комплексов $[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea}]^{2-}$ в структурах I–III. Светлые кружки – атомы кислорода, черные – углерода, серые – азота, штриховкой выделен атом An. Для упрощения атомы H не показаны.

Объемы полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) атомов урана, имеющих форму пентагональной призмы, в структурах кристаллов равны 9.02 \AA^3 (I) и 9.06 \AA^3 (II) и приемлемо согласуются со средним значением $9.3(2) \text{ \AA}^3$, установленным для атомов U(VI) в составе КП UO_n ($n = 5-9$) [30]. Объем ПВД атома плутония в структуре кристаллов III равен 8.84 \AA^3 и в пределах 3σ совпадает со средним значением $9.16(12) \text{ \AA}^3$ для атомов Pu(VI) в полиэдрах PuO_n ($n = 6-8$) [31]. Безразмерный второй момент инерции (G_3) для ПВД атомов урана ($G_3 = 0.08365$ и 0.08361 соответственно в I и II) меньше, чем для ПВД атома Pu (0.08390). Отметим, что указанные изменения, которые в I–III сопровождают переход от U к Pu (уменьшение объема ПВД и увеличение G_3), находятся в полном согласии с результатами анализа эффекта актинидного сжатия в изоструктурных соединениях An(VI) [32].

В экваториальной плоскости бипирамид AnO_7 находятся четыре атома кислорода двух оксалат-ионов. Каждый анион реализует тип координации B^{01-5} , поскольку связан с атомом актинида бидентатно-циклически с образованием пятичленного металлоцикла (рис. 1). Здесь и далее обозначения типов координации лигандов и кристаллохимические формулы (КХФ) комплексов указаны в соответствии с методом [33, 34]. Пятую позицию в экваториальной плоскости бипирамид занимает атом кислорода молекулы карбамида, выступающей в роли монодентатного лиганда (тип координации M^1). Расстояния An–O в экваториальной плоскости лежат в области $2.30-2.41 \text{ \AA}$ (табл. 2). Основной структурной единицей кристаллов I–III являются одноядерные комплексы состава $[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea}]^{2-}$

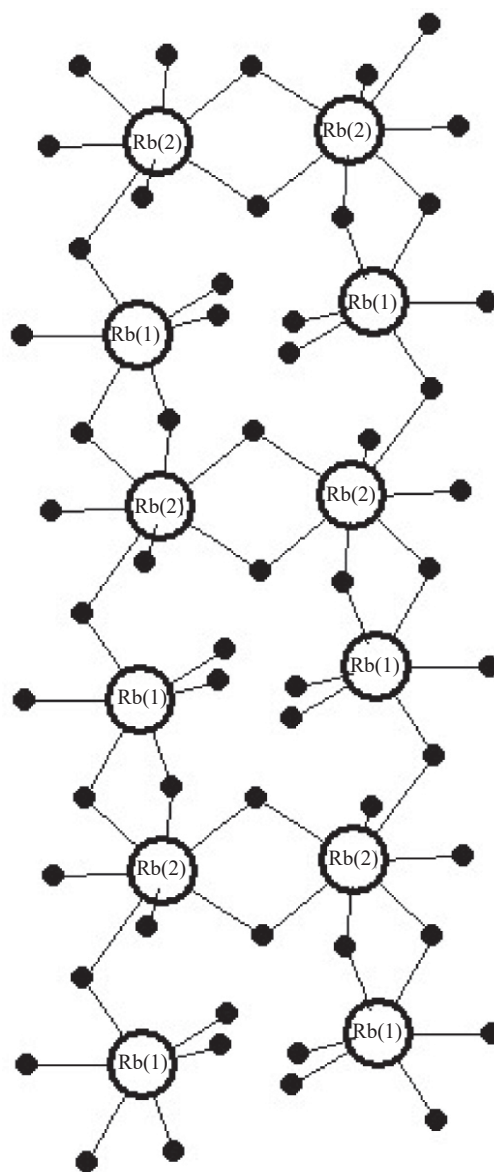


Рис. 2. Фрагмент цепи $\text{Rb(1)O}_{3/2}\text{O}_{3/1} \cdot \text{Rb(2)O}_{5/2}\text{O}_{2/1} = \text{Rb}_2\text{O}_9$ в структуре II.

(рис. 1), которым отвечает КХФ $AB^{01}_2M^1$ ($A = \text{AnO}_2^{2+}$, $B^{01} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $M^1 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

Как и в изоструктурном $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [21], в структуре II содержится два разных иона рубидия, которые образуют координационные полиэдры Rb(1)O_6 и Rb(2)O_7 с $d(\text{Rb}-\text{O})$ в диапазоне $2.81-2.99 \text{ \AA}$. Атомы кислорода, координированные рубидием, принадлежат четырем разным комплексам $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Urea}]^{2-}$. Атом Rb(2) координирует также атом кислорода (O12) внешней сферной молекулы воды. Полиэдры RbO_n в II

Таблица 3. Характеристики межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов I–III^a

Контакты <i>A/Z</i>	(NH ₄) ₂ UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ·Urea·H ₂ O (I)				Rb ₂ UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ·Urea·H ₂ O (II)				(NH ₄) ₂ PuO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ·Urea·H ₂ O (III)			
	<i>k</i> _{AZ}	<i>d</i> , Å	<i>S</i> _{AZ} , Å ²	Δ _{AZ} , %	<i>k</i> _{AZ}	<i>d</i> , Å	<i>S</i> _{AZ} , Å ²	Δ _{AZ} , %	<i>k</i> _{AZ}	<i>d</i> , Å	<i>S</i> _{AZ} , Å ²	Δ _{AZ} , %
O/O	38	3.15–4.16	21.58	4.65	55	3.16–4.56	47.50	10.66	34	3.12– 4.06	21.87	4.73
N/O	10	3.31–3.65	5.67	1.22	14	3.34–3.51	7.86	1.76	10	3.29–3.56	5.27	1.14
C/O	24	3.09–3.93	22.47	4.84	24	3.07–3.98	26.11	5.86	22	3.09–3.65	23.22	5.02
H/O	174	1.96–4.26	318.08	68.51	88	1.98–4.32	156.58	35.15	180	1.90–4.28	314.41	68.03
C/N	8	3.18–3.91	3.12	0.67	10	3.22–3.76	3.25	0.73	8	3.13–3.84	3.22	0.70
H/N	10	3.24–3.95	2.85	0.61	2	3.04	0.25	0.06	12	3.16–4.00	3.18	0.69
C/C	4	3.34–3.77	0.85	0.18	7	3.26–3.68	1.86	0.42	4	3.29–3.71	0.97	0.21
H/C	54	2.70–4.27	22.71	4.89	26	2.68–4.30	15.74	3.53	52	2.68–4.28	22.00	4.76
H/H	74	2.44–4.10	66.94	14.42	6	2.40–3.82	12.32	2.76	70	2.36–4.19	68.00	14.71
Rb/O	–	–	–	–	44	2.81–4.33	146.36	32.86	–	–	–	–
Rb/N	–	–	–	–	4	3.75–3.76	0.60	0.14	–	–	–	–
Rb/C	–	–	–	–	6	3.58–4.50	0.21	0.05	–	–	–	–
Rb/Rb	–	–	–	–	2	4.17	0.074	0.02	–	–	–	–
Rb/H	–	–	–	–	24	3.06–4.50	26.76	6.01	–	–	–	–
Сумма	396	1.96–4.27	464.27	100.00	312	1.98–4.56	445.46	100.00	392	1.90–4.28	462.13	100.00

^a *k*_{AZ} – общее число всех граней с *РГ* = 0; *d* – диапазон соответствующих межатомных расстояний *A–Z*; *S*_{AZ} – общая площадь всех граней с *РГ* = 0 у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества; Δ_{AZ} – парциальный вклад соответствующих невалентных контактов *A/Z* в величину интегрального параметра ${}^0S = \sum S_{AZ}$ молекулярного ПВД.

Таблица 4. Характеристики водородных связей в структуре кристаллов I–III^a

Характеристики водородных связей в структуре I							
<i>D</i> –H···O	Расстояния, Å			Углы <i>D</i> –H···O, град	$\Omega(D-H)$, %	$\Omega(H\cdots O)$, %	Ранг грани H···O
	<i>D</i> –H	H···O	<i>D</i> ···O				
O12–H1···O4	0.828	2.015	2.837	171.7	33.26	22.22	0
N1–H4···O12	0.862	2.024	2.884	175.1	25.06	19.78	0
N1–H5···O10	0.866	2.000	2.799	152.8	24.58	22.35	0
N1–H6···O6	0.859	2.127	2.815	136.7	25.03	17.53	0
N2–H7···O6	0.860	2.231	3.003	149.3	24.99	16.06	0
N2–H7···O4	0.860	2.287	2.960	135.3	24.99	16.58	0
N2–H8···O2	0.859	2.111	2.928	158.8	25.23	21.24	0
N2–H9···O3	0.858	2.040	2.888	169.4	25.11	18.85	0
N2–H10···O10	0.869	1.967	2.832	173.7	24.67	20.88	0
N3–H11···O9	0.880	2.231	2.982	143.1	33.16	20.33	5
N3–H12···O8	0.880	2.049	2.925	173.7	33.04	20.73	0
N4–H13···O6	0.880	2.214	2.999	148.4	33.24	15.27	0
N4–H14···O7	0.879	1.961	2.837	174.7	33.13	20.29	0
Характеристики водородных связей в структуре II							
O12–H2···O7	0.854	1.982	2.815	164.8	33.18	23.02	5
N1–H3···O5	0.880	2.198	2.996	150.6	33.49	18.31	5
N1–H4···O10	0.881	1.981	2.856	172.6	33.34	20.40	9
N2–H5···O8	0.881	2.220	2.982	144.6	33.18	20.46	5
N2–H6···O11	0.880	2.078	2.951	171.5	33.00	20.51	11
Характеристики водородных связей в структуре III							
O12–H1···O4	0.871	1.942	2.809	173.3	31.63	22.90	0
N1–H4···O12	0.920	1.979	2.946	166.4	24.58	19.54	0
N1–H5···O10	0.906	1.991	2.770	143.1	25.34	21.85	0
N2–H7···O6	0.913	2.194	2.984	144.4	25.12	15.98	0
N2–H7···O4	0.913	2.217	2.954	137.5	25.12	17.67	0
N2–H8···O2	0.915	2.207	3.019	147.6	25.03	19.74	0
N2–H9···O3	0.917	1.967	2.877	171.9	24.98	19.62	0
N2–H10···O10	0.916	1.903	2.816	175.3	24.88	21.51	0
N3–H11···O9	0.880	2.185	3.294	145.2	33.10	20.70	5
N3–H12···O8	0.880	2.076	2.952	173.0	32.96	20.09	0
N4–H13···O6	0.880	2.194	2.990	150.3	33.15	14.69	0
N4–H14···O7	0.880	1.951	2.828	173.9	33.07	20.20	0

^a Учтены контакты с расстояниями H···O ≤ 2.5 Å, углами *D*–H···O ≥ 130° и $\Omega(H\cdots O) > 10\%$.

соединены общими ребрами и вершинами в цепи $Rb(1)O_{3/2}O_{3/1} \cdot Rb(2)O_{5/2}O_{2/1} = Rb_2O_9$, которые проходят вдоль [100] (рис. 2). Из девяти кристаллографически разных атомов кислорода такой цепи пять принадлежит оксалат-ионам, два – иону уранила и по одному – молекулам воды и карбамида.

В структурах **I** и **III** роль внешнесферных катионов играют ионы аммония, поэтому комплексы $[AnO_2(C_2O_4)_2 \cdot Urea]^{2-}$ связаны в каркас как за счет электростатических взаимодействий с противоионами, так и с помощью водородных связей $N-H \cdots O$. Количественно оценить особенности межмолекулярных взаимодействий в обсуждаемых соединениях можно с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ММПВД) [35, 36], который позволяет с единых позиций выявлять и характеризовать как все межмолекулярные, так и внутримолекулярные невалентные контакты. В рамках ММПВД важной характеристикой каждой грани A/Y двух ПВД соседних атомов A и Y является ее ранг, который указывает минимальное число химических связей, соединяющих ядра атомов A и Y в структуре вещества [35, 36]. В зависимости от значения ранга грани (РГ) контакт A/Y относится к одному из трех возможных типов: химические связи (РГ = 1), межмолекулярные взаимодействия (РГ = 0) и внутримолекулярные взаимодействия (РГ > 1).

Если в составе вещества присутствуют атомы p разных элементов, то теоретически могут реализоваться невалентные взаимодействия $p(p + 1)/2$ типов. Использование ММПВД возможно только при условии, что установлены координаты всех независимых атомов в структуре кристалла [35, 36]. Структуры **I**, **II** и **III**, для которых соответственно $p = 5, 6$ и 5 , отвечают этому требованию. Согласно полученным данным, в структурах **I** и **III** реализуется 9 из 15 возможных типов межмолекулярных контактов (табл. 3). В обоих случаях наибольший вклад в связывание комплексов $[AnO_2(C_2O_4)_2 \cdot Urea]^{2-}$ принадлежит водородным связям (контакты Н/О), на которые приходится около 68% общей площади поверхности молекулярных ПВД (0S в табл. 3). Значительную роль играют также межмолекулярные дисперсионные взаимодействия (контакты Н/Н, О/О и Н/С), суммарный парциальный вклад которых составляет ≈24%.

Таблица 5. Отнесение полос поглощения в ИК спектре **II**

Волновые числа, см ⁻¹ ^a	Отнесение
3457 с	$\nu(H_2O)$
3436 с	
3361 с	$\nu(NH)$
1717 ср	$\nu_{as}(COO)$
1652 с	$\nu_{as}(COO)$
1622 с	$\nu(C=O)_{Urea}, \delta(H_2O)$
1574 с	$\nu_{as}(COO), \gamma(NH_2)$
1505 ср	$\nu_{as}(COO)$
1384 ср	$\nu_s(COO), \nu_{as}(CN)$
1348 ср	$\nu_s(COO)$
1307 ср	
1158 ср	$\rho(NH_2)$
1029 сл	$\nu(CC), \nu_s(CN)$
951 с	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$
796 ср	$\delta(COO)$
765 сл	
669 ср	$\delta(NH)$
609 ср	$\rho(COO)$
575 ср	
541 ср	

^a с – сильная, ср – средняя, сл – слабая.

Для удобства сравнения с **I** или **III** в структуре **II** в качестве межмолекулярных контактов учтены все взаимодействия, в которых принимают участие атомы Rb (5 нижних строк в табл. 3). С их учетом в **II** реализуется 14 из 21 возможного типа межмолекулярных контактов. Как и в аммонийных аналогах, в кристаллах **II** важнейшая роль в связывании урансодержащих комплексов принадлежит водородным связям. Однако по сравнению с **I** или **III** их парциальный вклад ($\Delta_{HO} \approx 35\%$, табл. 3) понижен почти в два раза из-за появления конкурирующих и сопоставимых по значимости контактов Rb/O, для которых $\Delta_{RbO} \approx 33\%$. На различие парциальных вкладов межмолекулярных взаимодействий влияет также изменение мольной доли (δ) атомов в рассматриваемых комплексах. При переходе от **I** (или **III**) к **II** величина δ увеличивается для атомов кислорода (на 9.5%), тогда как для водорода δ сильно снижается (на 17.5%). Вследствие этого вклад дисперсионных взаимодействий О/О в **II** по сравнению с **I** или **III** увеличен примерно вдвое (до ≈11%), а для

взаимодействий Н/Н понижен примерно в пять раз (до $\approx 3\%$, табл. 3).

Таким образом, связывание структурных единиц кристаллов I, II и III осуществляется за счет электростатических взаимодействий, системы водородных связей и дисперсионных контактов. Характеристики важнейших водородных связей, которые по классификации [37] являются средними по силе, представлены в табл. 4.

ИК спектры I–III похожи. В качестве примера проанализирован ИК спектр II (табл. 5). Полученные данные согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа монокристаллов: спектр содержит характеристические полосы поглощения ионов UO_2^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и молекул Urea. Колебание $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ проявляется при 951 см^{-1} . В интервалах $1717\text{--}1505$ и $1384\text{--}1307 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются соответственно антисимметричные и симметричные валентные колебания карбоксильных групп оксалат-иона. Понижение частоты колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ до 1622 см^{-1} в спектре комплекса по сравнению с поглощением при 1668 см^{-1} [29] в ИК спектре свободного Urea свидетельствует о координации молекулы карбамида к U(VI) атомом кислорода.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема № АААА-А18-118040590105-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матюха В.А., Матюха С.В. Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. М.: ИздАТ, 2008. 607 с.
2. Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 266–267. P. 69–109.
3. Wang K.-X., Chen J.-S. // *Acc. Chem. Res.* 2011. Vol. 44. P. 531–540.
4. Thuéry P., Harrowfield J. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. P. 8093–8102.
5. Su J., Chen J. // *Lanthanide Metal-Organic Frameworks. Structure and Bonding.* Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. Vol. 163. P. 265–295.
6. Юткин М.П., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. № 11. С. 1061–1086.
7. Kerr A.T., Cahill C.L. // *Crystal Growth Des.* 2011. Vol. 11, N 12. P. 5634–5641.
8. Сережкин В.Н., Артемьева М.Ю., Сережкина Л.Б., Михайлов Ю.Н. // *ЖНХ.* 2005. Т. 50, № 7. С. 1106–1117.
9. Thuery P., Harrowfield J. // *CrystEngComm.* 2016. Vol. 18. P. 3905–3918.
10. Zehnder R.A., Boncella J.M., Cross J.N. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2017. Vol. 17. P. 5568–5582.
11. Bai Z., Wang Y., Li Y. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 6358–6360.
12. Xie J., Wang Y., Liu W. et al. // *Angew. Chem.* 2017. Vol. 56. P. 7500–7504.
13. Артемьева М.А., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. // *ЖНХ.* 2003. Т. 48, № 9. С. 1470–1472.
14. Беломестных В.И., Свешникова Л.Б., Михайлов Ю.Н. // *ЖНХ.* 2013. Т. 58, № 6. С. 754–761.
15. Thuery P., Atoini Y., Harrowfield J. // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18. P. 3167–3177.
16. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г. и др. // *ЖНХ.* 2012. Т. 57, № 7. С. 1019–1026.
17. Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ротов А.В. и др. // *ЖНХ.* 2016. Т. 61, № 12. С. 1583–1590.
18. Артемьева М.А., Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. // *ЖНХ.* 2003. Т. 48, № 9. С. 1473–1475.
19. Марков В.П., Цапкина И.В. // *ЖНХ.* 1959. Т. 4, № 10. С. 2255–2260.
20. Марков В.П., Цапкина И.В. // *ЖНХ.* 1963. Т. 8, № 2. С. 285–289.
21. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Артемьева Е.Ю., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. // *ЖНХ.* 2002. Т. 47, № 6. С. 936–939.
22. SAINT-Plus (Version 7.68). Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2007.
23. ShelDRICK G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
24. ShelDRICK G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
25. ShelDRICK G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.
26. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // *ЖНХ.* 1997. Т. 42, № 12. С. 2036–2077.
27. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* New York: Wiley-Interscience, 1986. 4th ed.
28. Bougeard D., Villepin J., Novak A. // *Spectrochim. Acta.*

- A. 1988. Vol. 44, N 12. P. 1281–1286.
29. Barlow G.B., Corish P.J. // J. Chem. Soc. 1959. P. 1706–1710.
30. Серезкин В.Н., Карасев М.О., Серезкина Л.Б. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 2. С. 97–105.
31. Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 193–203.
32. Серезкин В.Н., Савченков А.В., Сидоренко Г.В., Серезкина Л.Б. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 4. С. 297–307.
33. Серезкин В.Н., Медведков Я.А., Серезкина Л.Б., Пушкин Д.В. // ЖФХ. 2015. Т. 89, № 6. С. 978–988.
34. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2009. Vol. 65, N 1. P. 45–53.
35. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б. // Кристаллография. 2012. Т. 57, № 1. С. 39–49.
36. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2012. Vol. 68, N 3. P. 305–312.
37. Steiner T. // Angew. Chem. 2002. Vol. 41, N 1. P. 48–76.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ Np(V) ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫМ УРАНОМ В РАСТВОРАХ HNO₃, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРАЗИН И ИОНЫ ТЕХНЕЦИЯ

© 2021 г. В. И. Марченко, О. А. Савилова, К. Н. Двоглазов*

*Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а
e-mail: KNDvoeglazov@bochvar.ru

Получена 11.02.2020, после доработки 12.09.2020, принята к публикации 16.09.2020

Изучено валентное поведение нептуния при взаимодействии Np(V) с U(IV) в растворах HNO₃, содержащих гидразин и ионы Tc(VII). Установлено, что Np(V) восстанавливается до Np(IV) в два последовательных этапа, протекающих с разными скоростями, после чего образовавшийся Np(IV) окисляется до пятивалентного состояния. Одновременно с восстановлением Np(V) происходит полное окисление U(IV). Установлены кинетические уравнения, описывающие скорость восстановления Np(V) и окисления U(IV), и рассмотрены возможные схемы протекания этих реакций.

Ключевые слова: нептуний, уран, технеций, ионы, валентность, восстановление, окисление, кинетика, растворы, азотная кислота, гидразин.

DOI: 10.31857/S0033831121030059

Одна из проблем водной технологии переработки ОЯТ связана с присутствием в растворах технеция, который существенно влияет на выбор режимов ряда технологических операций, в частности, разделения U, Pu и Np в первом экстракционном цикле с использованием U(IV), стабилизированного гидразином [1, 2]. Такая роль Tc обусловлена его каталитическим действием на реакции окисления U(IV), Pu(III) и гидразина азотной кислотой (нитрат-ионами), кинетика которых в растворах HNO₃ изучена в работах [3–6]. Гораздо меньше данных имеется о влиянии Tc на валентное поведение Np, которые фактически ограничиваются исследованием окисления Np(V) азотной кислотой [7] и восстановления Np(V) технецием(IV) [8], а также нашими предварительными данными по восстановлению Np(V) гидразином и U(IV) [9]. В настоящей работе валентные превращения Np в системе Np(V)–U(IV)–N₂H₄–Tc(VII) в растворах HNO₃ исследованы более полно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика кинетических опытов состояла в следующем. В термостатируемую кювету спектрофотометра Lambda-40 (Perkin Elmer) вводили последовательно растворы Np(VI) и гидразина и выдерживали содержимое при заданной температуре для перехода Np(VI) в Np(V), полноту которого контролировали спектрофотометрически¹. Затем вносили аликвоты запасных растворов Tc(VII) и U(IV). После перемешивания раствора в кювете через определенные интервалы времени записывали спектры поглощения рабочего раствора в области от 400 до 1100 нм. Концентрацию образующегося Np(IV) при дальнейшем восстановлении Np(V) и остаточную концентрацию U(IV) рассчитывали из величин оптической плотности с использованием предварительно определенных коэффициентов экстинкции ионов Np⁴⁺ и U⁴⁺ при 723 и 648 нм соответственно.

¹ В условиях наших опытов время завершения реакции $2\text{NpO}_2^{2+} + 2\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow 2\text{NpO}_2^+ + 2\text{NH}_4^+ + \text{N}_2 + 2\text{H}^+$ не превышало 15 мин.

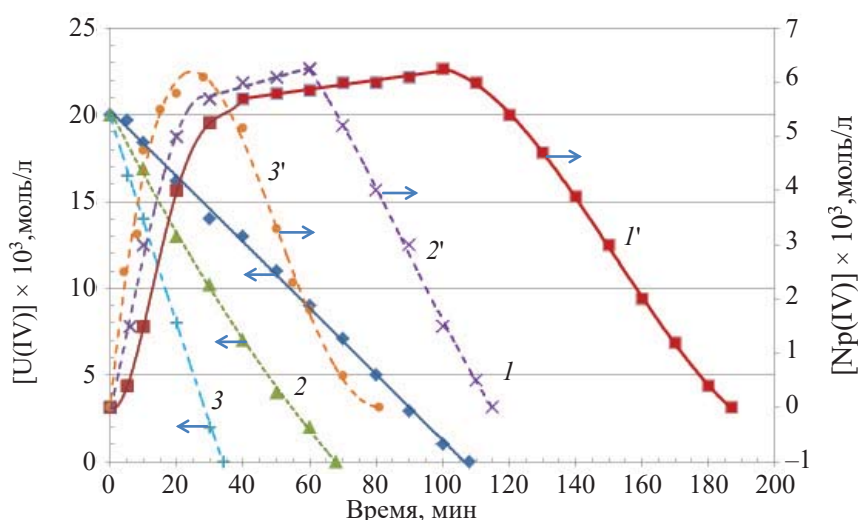


Рис. 1. Кинетические кривые Np(IV) и U(IV) при $[\text{HNO}_3] = 1$, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0.05$, $[\text{Tc(VII)}] = 3 \times 10^{-3}$ $[\text{U(IV)}] = 2.5 \times 10^{-2}$ моль/л и температуре 30 (1, 1'), 35 (2, 2') и 40°C (3, 3'). 1–3 – $[\text{U(IV)}]$, 1'–3' – $[\text{Np(IV)}]$.

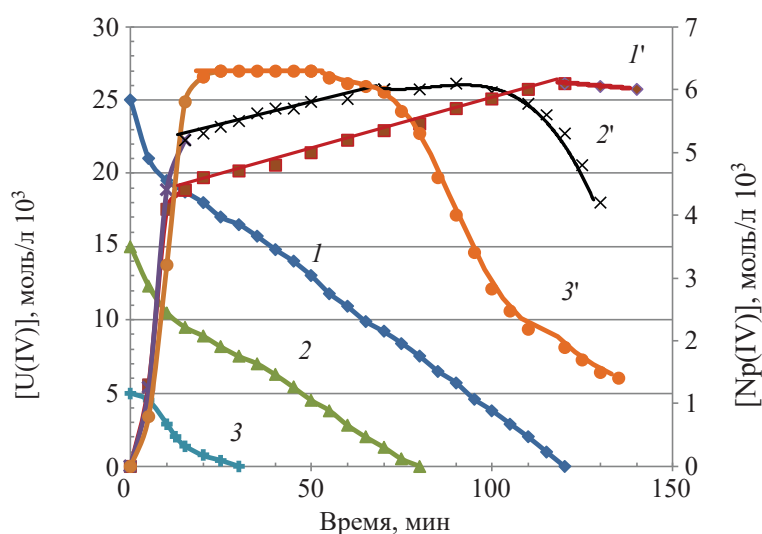


Рис. 2. Кинетические кривые Np(IV) и U(IV) при $[\text{HNO}_3] = 2$, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0.05$, $[\text{Tc(VII)}] = 1 \times 10^{-3}$, 35°C и $[\text{U(IV)}]$, моль/л: 1, 1' – 2.5×10^{-2} ; 2, 2' – 1.5×10^{-2} ; 3, 3' – 5×10^{-3} . 1–3 – $[\text{U(IV)}]$, 1'–3' – $[\text{Np(IV)}]$.

Запасной раствор Np(VI) готовили растворением навески NpO_2 в 7 моль/л HNO_3 при нагревании с последующим восстановлением Np(VI) до Np(IV) гидразином и очисткой Np от примесей на анионообменной смоле ВП-1АП. Раствор Np после десорбции 0.5 моль/л HNO_3 упаривали до влажных солей и растворяли в 6–7 моль/л HNO_3 . Полноту перехода нептуния в Np(VI) контролировали спектрофотометрически. Запасной раствор U(IV) получали электрохимическим восстановлением U(VI), предварительно очищенным от примесей пероксидным

осаждением, на Pt-катоде в азотнокислом растворе в присутствии гидразина. Запасной раствор Tc(VII) готовили растворением навески KTcO_4 (массовая доля KTcO_4 98%, без дополнительной очистки) в воде. В работе использовали нитрат гидразина марки ч и техническую азотную кислоту, перегнанную при атмосферном давлении.

Концентрацию Np в запасном растворе определяли γ -спектрометрическим методом, а концентрацию Tc – плазменно-абсорбционным методом. Содержание U(IV) в запасном растворе устанавливали ти-

Таблица 1. Константы скорости восстановления Np(V) (k_1 и k_2) и окисления U(IV) (k_0) при $[\text{Np(V)}]_0 = 6.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0.05$ моль/л и 35°C

[U(IV)], моль/л	[HNO ₃], моль/л	[Tc] × 10 ³ , моль/л	$k'_1 \times 10^4$	$k'_2 \times 10^5$	$k'_0 \times 10^4$	$k_1 \times 10^3$, ^a л/(моль·мин)	$k_2 \times 10^3$, ^a л/(моль·мин)	k_0 , ^a л ^{0.7} /(моль ^{0.7} ·мин)
			моль/(л·мин)					
0.005	2.0	1.0	6.45	(4.0) ^б	(1.0)	5.1	(20)	(0.06)
0.010	2.0	1.0	6.0	1.6	1.6	5.3	8.0	0.13
0.015	2.0	1.0	6.9	1.5	1.9	5.4	7.5	0.11
0.025	2.0	1.0	7.1	1.5	1.8	5.5	7.5	0.11
0.025	1.0	1.0	2.2	0.64	1.25	5.5	6.4	0.12
0.025	1.0	2.0	3.0	1.5	2.2	5.0	7.5	0.11
0.025	1.0	3.0	4.0	2.3	3.2	5.2	7.7	0.10
0.025	1.0	5.0	5.9	(9.6)	5.6	5.7	(19.2)	0.11
0.025	0.5	3.0	3.3	1.32	2.6	(14.0)	8.8	0.14
0.025	0.75	3.0	3.4	1.8	2.9	5.6	7.7	0.12
0.025	1.5	3.0	6.6	3.2	4.5	4.3	7.1	0.11
0.025	2.0	3.0	12.3	5.2	6.3	5.0	8.7	0.13

^a $k_1 = k'_1[\text{N}_2\text{H}_4]^{0.3}/([\text{Tc}]^{0.6}[\text{HNO}_3]^{1.7})$; $k_2 = k'_2[\text{Tc}][\text{HNO}_3]$; $k_0 = k'_0/([\text{Tc}][\text{HNO}_3]^{0.7})$.

^б Значения констант скорости в скобках не учитывались при расчете их средних значений.

трованием ванадатом аммония. Этот метод применяли и для определения общей концентрации урана после предварительного восстановления U(VI) до U(IV) солью Мора. Концентрацию гидразина в рабочих растворах определяли колориметрическим методом с реагентом *n*-диметиламинобензальдегидом, а содержание H^+ -ионов устанавливали потенциометрическим титрованием раствором щелочи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановление Np(V) . Исследование проводили в интервале начальных концентраций $[\text{U(IV)}] = 5 \times 10^{-3}$ – 2.5×10^{-2} , $[\text{Np(V)}] = 3 \times 10^{-3}$ – 1×10^{-2} , $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0.02$ – 0.1 , $[\text{Tc(VII)}] = 1 \times 10^{-3}$ – 5×10^{-3} и $[\text{HNO}_3] = 0.5$ – 2.0 моль/л при температуре от 30 до 45°C . На рис. 1 и 2 приведены типичные кинетические кривые Np(IV) , на которых можно выделить 3 участка: первый этап (с константой скорости k_1), на котором происходит переход основной части Np(V) в Np(IV) ; второй этап (с константой скорости k_2), завершающийся полным восстановлением Np(V) ; третий этап (с константой скорости k_3), в ходе которого образовавшийся на предыдущих этапах Np(IV) окисляется до Np(V) .

Одновременно с процессом восстановления Np(V) происходит окисление U(IV) с константой скорости k_0 .

Скорость восстановления Np(V) на первом и втором этапах описывается кинетическим уравнением нулевого порядка

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k'_i, \quad (1)$$

где $i = 1$ или 2 соответственно. Аналогичное уравнение справедливо и для окисления основной части U(IV) :

$$-d[\text{U(IV)}]/dt = k'_0. \quad (2)$$

Значения кажущихся констант скорости нулевого порядка k'_1 , k'_2 и k'_0 при различных условиях приведены в табл. 1; там же представлены константы скорости k_1 , k_2 и k_0 , рассчитанные с использованием полных кинетических уравнений (3), (16) и (26).

Значения констант скорости при разных температурах (табл. 2) использовали для расчета энергий активации, найденных равными $E_1 = 72.0$, $E_2 = 66.5$ и $E_0 = 81.5$ кДж/моль соответственно.

Первый этап восстановления Np(V) . Восстановление Np(V) на этом этапе в большинстве случаев протекает с небольшим (менее ~ 5 – 7 мин) индукционным периодом (он отсутствует только в опытах при самых высоких значениях концентрации HNO_3 , Np и Tc и температуры), после завершения которого скорость восстановления описывается уравнением нулевого порядка относительно Np(V) (приводимые

Таблица 2. Значения констант скорости восстановления Np(V) и окисления U(IV) при различной температуре ($[\text{HNO}_3] = 1$, $[\text{Tc}] = 3 \times 10^{-3}$, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0.05$ моль/л)

Константа	30°C	35°C	40°C	45°C
$k_1 \times 10^4$, моль/(л·мин)	2.9	4.0	6.55	11.1
$k_2 \times 10^5$, моль/(л·мин)	1.2	2.3	3.6	4.1
$k_0 \times 10^4$, моль/(л·мин)	2.0	3.35	5.6	9.2

в табл. 1 значения констант скорости k_1 рассчитаны из наклонов прямолинейных участков кинетических кривых). В конце этапа начинается выделение газов из раствора, что связано с началом окисления гидразина азотной кислотой (нитрат-ионами), катализируемого ионами технеция.

Скорость восстановления Np(V) на первом этапе не зависит от начальной концентрации $[\text{U(IV)}]_0$, увеличивается с ростом концентрации Tc (табл. 1) и уменьшается с ростом концентрации гидразина, как следует из следующих данных (при $[\text{HNO}_3] = 1$ моль/л, $[\text{Tc}] = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, 35°C):

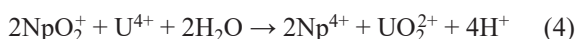
$[\text{N}_2\text{H}_4]$, моль/л	0.02	0.03	0.05	0.1
$k_1 \times 10^4$, моль/(л·мин)	5.8	4.65	4.0	3.7

Зависимость скорости от кислотности носит сложный характер – при $[\text{HNO}_3] \geq 1$ моль/л она увеличивается с ростом $[\text{HNO}_3]$, а при $[\text{HNO}_3] < 1$ моль/л порядок по кислоте уменьшается практически до нуля. В интервале $[\text{HNO}_3] = 1-2$ моль/л скорость восстановления Np(V) описывается уравнением

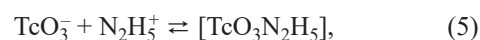
$$d[\text{Np(IV)}]/dt = k_1[\text{Tc}]^{0.6}[\text{HNO}_3]^{1.7}/[\text{N}_2\text{H}_4]^{0.3}. \quad (3)$$

Константа скорости k_1 равна $(5.23 \pm 0.37) \times 10^{-3}$ л/(моль·мин) при 35°C и увеличивается пропорционально начальной концентрации Np.

Интерпретация полученных результатов представляет определенную сложность, что обусловлено протеканием в исследуемой системе большого числа окислительно-восстановительных реакций с участием ионов U, Np и Tc, а также гидразина, кинетические закономерности большинства которых либо не установлены, либо изучены недостаточно полно. Один из основных вопросов заключается в идентификации природы восстановителя Np(V). Очевидно, им не может быть U(IV) вследствие малой скорости реакции



в условиях наших опытов (расчет по данным работы [10] приводит к величине ее полупериода ~3 ч при $[\text{HNO}_3] = 1$ моль/л, $[\text{U(IV)}] = 2.5 \times 10^{-2}$ моль/л и 35°C). Это же вывод относится и к гидразину, который восстанавливает Np(V) еще медленнее, чем U(IV). Наиболее вероятно, восстановителями Np(V) являются ионы Tc, а именно Tc(V) или Tc(IV), поскольку Tc(VI) неустойчив и диспропорционирует с высокой скоростью в кислых средах. Установленная нами зависимость скорости восстановления Np(V) от концентрации гидразина позволяет заключить, что активной формой является Tc(V). Образование Tc(V) в качестве устойчивой промежуточной формы Tc в виде комплексного соединения Tc(V) с гидразином (или с продуктами его разложения) постулировано в работе [6] и позднее подтверждено другими авторами [11]. Представив уравнение образования этого комплекса в виде



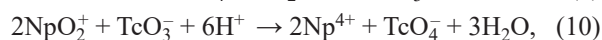
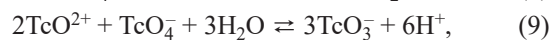
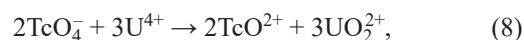
запишем общую концентрацию Tc(V) в виде

$$[\text{Tc(V)}] = [\text{TcO}_3^-] + [\text{TcO}_3\text{N}_2\text{H}_5]. \quad (6)$$

Предполагая, что непосредственным восстановителем Np(V) на первом этапе является ион TcO_3^- , из уравнений (5) и (6) получим выражение для его концентрации

$$[\text{TcO}_3^-] = [\text{Tc(V)}]/(1 + K[\text{N}_2\text{H}_5^+]), \quad (7)$$

где K – константа равновесия реакции (5). Из уравнения (7) следует, что порядок реакции относительно гидразина должен находиться между 0 (при $K[\text{N}_2\text{H}_5^+] \ll 1$) и –1 (при $K[\text{N}_2\text{H}_5^+] \gg 1$), что соответствует экспериментальным данным. Тогда схему восстановления Np(V) можно представить уравнениями



которые описывают суммарную реакцию (4) восстановления Np(V) четырехвалентным ураном.

Дополнительную информацию, касающуюся механизма первого этапа, дают результаты опытов по восстановлению Np(V) гидразином в растворах с Tc в отсутствие U(IV) и сравнение их с результатами, полученными в растворах с U(IV). Как видно из рис. 3, восстановление Np(V) гидразином (кривая 1) протекает с индукционным периодом и завершает-

Таблица 3. Константы скорости k_1 в растворах с U(IV) и без U(IV) при $[N_2H_4] = 0.05$ моль/л и $35^\circ C$

[U(IV)], моль/л	[HNO ₃], моль/л	[Tc] × 10 ³ , моль/л	$k_1 \times 10^4$, моль/(л·мин)
0.025	2.0	1.0	7.1
0	2.0	1.0	7.3
0.025	1.0	3.0	4.0
0	1.0	3.0	3.9

ся за один этап, после чего начинается окисление образовавшегося Np(IV), которое также происходит по механизму автокатализа. В растворах того же макросостава, но содержащих U(IV) (кривая 2), явно выраженный индукционный период отсутствует, а восстановление Np(V) протекает в 2 последовательных этапа, при этом наклоны линейных участков на обеих кинетических кривых, а, следовательно, и скорости реакции на первом этапе примерно одинаковы в обоих растворах (табл. 3).

Обращаясь теперь к рис. 2, отметим, что при независимости скорости восстановления Np(V) от $[U(IV)]_0$ полнота его перехода в Np(IV) на первом этапе увеличивается, а продолжительность второго этапа (с константой скорости k_2), напротив, уменьшается по мере снижения $[U(IV)]_0$, при этом общий вид кинетических кривых приближается к тому, который характерен для восстановления Np(V) гидразином (рис. 3, кривая 1). При минимальной используемой концентрации $[U(IV)]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л (рис. 2, кривая 3) форма зависимости $[Np(IV)]$ –вре-

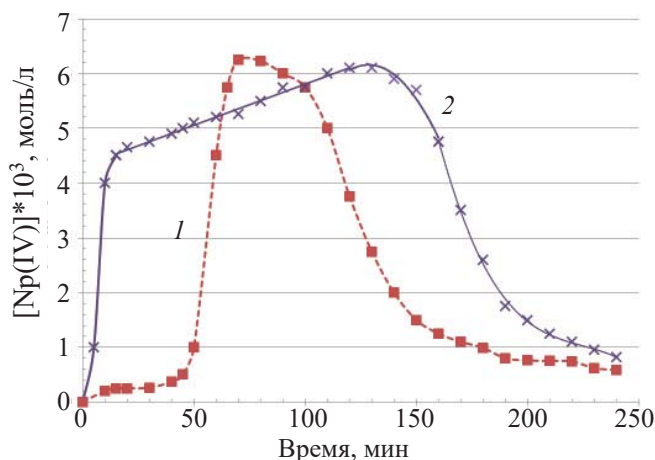
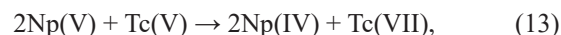
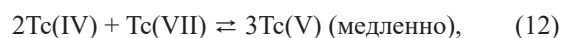
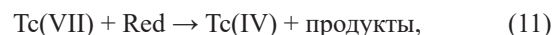


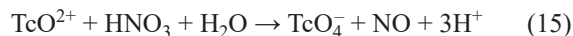
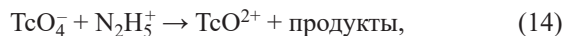
Рис. 3. Кинетические кривые восстановления Np(V) гидразином (1) и ураном(IV) (2) в растворах с Tc при $[HNO_3] = 2$, $[N_2H_4] = 0.05$, $[Tc(VII)] = 1 \times 10^{-3}$, $[U(IV)] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л и $35^\circ C$.

мя практически совпадает с той, которая (после индукционного периода) наблюдается при восстановлении Np(V) гидразином (рис. 3, кривая 1). При этой концентрации U(IV) почти полный переход Np(V) в Np(IV) завершается на первом этапе, а второй этап фактически вырождается в индукционный период, предшествующий окислению Np(IV), как и в опыте с гидразином. Описанные наблюдения позволяют предположить, что в восстановлении Np(V) на первом этапе помимо U(IV) участвует также и гидразин, вклад которого в наблюдаемую скорость возрастает по мере уменьшения $[U(IV)]_0$. Примерное равенство констант скорости k_1 восстановления Np(V) обоими восстановителями (табл. 3) указывает на то, что медленной стадией механизма является одна и та же реакция, и тогда схему восстановления Np(V) на первом этапе в общем виде можно представить уравнениями



где Red = U(IV) или гидразин. В растворах с U(IV) Tc(IV) образуется в быстрой стадии (11), а в отсутствие U(IV) – в ходе индукционного периода по механизму, описанному в работе [5].

Второй этап восстановления Np(V). На этом этапе продолжается восстановление Np(V), которое протекает медленнее, чем на первом этапе, и сопровождается интенсивным газовыделением вследствие каталитического разложения гидразина, схему которого в самом общем виде можно представить реакциями

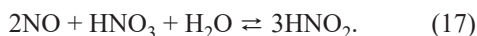


(в действительности оно протекает по гораздо более сложному механизму с участием и других валентных форм технеция [5, 6, 11]). Скорость восстановления Np(V) на втором этапе не зависит от концентрации U(IV) и гидразина и описывается уравнением

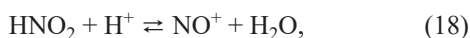
$$d[Np(IV)]/dt = k_2[Tc][HNO_3], \quad (16)$$

где $k_2 = (7.69 \pm 0.66) \times 10^{-3}$ л/(моль·мин) при $35^\circ C$. Иная, чем на первом этапе, форма кинетического уравнения свидетельствует об изменении механиз-

ма восстановления Np(V) при переходе от первого ко второму этапу, что можно объяснить появлением в растворе азотистой кислоты по реакции



Тогда кинетическому уравнению (16) отвечает механизм с участием в медленной стадии ионов нитриния NO^+ (их существование доказано экспериментально методами спектроскопии [12]), образующихся в быстрой обратимой реакции



за которой следуют стадии



из них медленной является стадия (19).

Нетрудно видеть, что предложенный механизм согласуется с установленными на опыте первыми порядками реакции по Tc и HNO_3 .

Второй этап завершается полным переходом Np(V) в Np(IV), прекращением выделения газов и началом окисления образовавшегося Np(IV). Продолжительность второго этапа возрастает при увеличении начальной концентрации U(IV) и при уменьшении концентрации Tc, HNO_3 и температуры, а его окончание совпадает по времени с полным окислением U(IV).

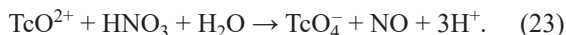
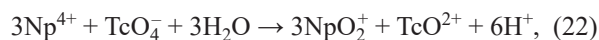
Окисление Np(IV). Заключительный, третий, этап валентных превращений нептуния, в ходе которого Np(IV) полностью или частично окисляется до Np(V), начинается сразу после исчезновения из раствора урана(IV) и протекает с индукционным периодом, указывающим на его автокаталитический характер. Мы не смогли получить полного количественного описания скорости этого этапа из-за изменения порядков относительно Np, Tc и HNO_3 от 0 до 1 при варьировании начальных условий. В частности, для Np(IV) оно происходит при уменьшении концентрации Tc ($\leq 2 \times 10^{-3}$ моль/л) и HNO_3 (≤ 0.75 моль/л), а также при увеличении концентрации гидразина (≥ 0.1 моль/л) и температуры ($\geq 40^\circ\text{C}$). Очевидно, что для количественного описания наблюдаемых закономерностей требуется проведение дополнительного исследования. Здесь же мы ограничимся приведением величины константы скорости нулевого порядка $k_3' = (3.5 \pm 0.4) \times 10^{-4}$ моль/(л·мин), рассчитанной из серии

опытов при различной $[\text{U(IV)}]_0$ (от 5×10^{-3} до 2.5×10^{-2} моль/л) при $[\text{HNO}_3] = 2$, $[\text{Np(V)}]_0 = 6 \times 10^{-3}$, $[\text{Tc}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л и 35°C . Отметим также, что скорость окисления Np(IV) увеличивается с ростом концентрации нептуния в интервале от 3.0×10^{-3} до 1.2×10^{-2} моль/л с порядком относительно нептуния, равным ~ 0.8 .

Отсутствие кинетического уравнения для третьего этапа не позволяет сделать обоснованного заключения о механизме окисления Np(IV). В то же время в отдельной серии опытов нами установлено, что Np(IV), достаточно устойчивый в растворах HNO_3 , в присутствии ионов Tc(VII) окисляется до Np(V), очевидно, нитрат-ионами (окисления не наблюдается в среде хлорной кислоты) со скоростью, приблизительно описываемой в интервале $[\text{HNO}_3] = 0.5\text{--}1.0$ моль/л уравнением

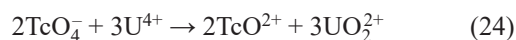


где $k \approx 0.34$ моль/(л·мин) при 50°C . Возможно, именно эта реакция лежит в основе окисления Np(IV) на третьем этапе, и тогда его схему можно представить уравнениями

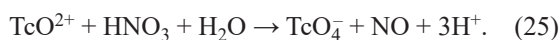


В этой схеме обе реакции медленные, причем скорость первой из них пропорциональна концентрации Np(IV), а второй – не зависит от $[\text{Np(IV)}]$; таким образом, наблюдаемый порядок относительно Np должен находиться между 0 и +1, что соответствует экспериментальным результатам.

Окисление U(IV). Как отмечалось выше, параллельно с восстановлением Np(V) происходит окисление U(IV), которое протекает в две стадии, первая из которых характеризуется быстрым и относительно небольшим снижением концентрации U(IV), а вторая – медленным окислением основной части U(IV) по уравнению нулевого порядка. По мнению авторов работы [3], на первой стадии Tc(VII) восстанавливается до Tc(IV) ураном(IV), и в растворе устанавливаются равновесные стационарные концентрации Tc(VII) и Tc(IV), определяемые соотношением скоростей относительно быстрой реакции



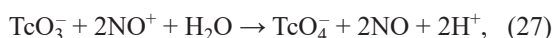
и более медленной реакции



На второй стадии окисление U(IV) протекает со скоростью, которая не зависит от концентрации U(IV) и гидразина и описывается в наших условиях уравнением:

$$-d[\text{U(IV)}]/dt = k_0[\text{Tc}][\text{HNO}_3]^{0.7}, \quad (26)$$

где $k_0 = (0.117 \pm 0.011) \text{ л}^{0.7}/(\text{моль}^{0.7} \cdot \text{мин})$ при 35°C . Дробный порядок относительно HNO_3 позволяет предположить, что окисление основной части U(IV) происходит по двум параллельным путям. Первый из этих путей (с порядком относительно HNO_3 , равным 1) можно представить уравнениями (11), (18), (19), (17) и уравнением



с медленной стадией (19). Второй путь (с нулевым порядком по HNO_3) включает медленную стадию репропорционирования Tc(V) [уравнение (12)] и быструю реакцию:



В заключение этого раздела отметим, что реакция окисления U(IV), катализируемая ионами Tc, изучалась многими авторами [1, 3, 13, 14], и во всех случаях, включая настоящее исследование, получены существенно различающиеся по форме кинетические уравнения: установленные в этих работах порядки реакции по Tc варьируют от 0.7 до 2, а по HNO_3 – от 1 до ~2.5 (порядок относительно U(IV) в большинстве исследований определен равным нулю). Указанные расхождения, на наш взгляд, обусловлены характерной для реакций ионов технеция чувствительностью к деталям проведения экспериментов, в частности, к используемым в работе величинам концентраций технеция и азотной кислоты, от выбора которых в значительной мере зависят определяемые кинетические параметры реакции.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колтунов В.С., Марченко В.И., Никифоров А.С., Смелов В.С., Шмидт В.С., Гомонова Т.В., Полунин А.К., Кондратьев Б.А. // Атом. энергия, 1986. Т. 60, №1. С. 35–41.
2. Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Волк В.И. // Радиохимия. 2009. Т. 51, №4. С. 289–302.
3. Колтунов В.С., Гомонова Т.В. // Радиохимия. 1991, Т. 33, №5. С. 107–117.
4. Колтунов В.С., Зайцева Л.Л., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1980. Т. 22, №5. С. 671–678.
5. Garraway J., Wilson P. // J. Less-Common Met. 1984. Vol. 97, N 1. P. 191–203.
6. Спицын В.И., Крючков С.В., Кузина А.Ф. // Радиохимия. 1983. Т. 25, №4. С. 497–502.
7. Рамазанов Л.М., Сулов Ю.П., Боровинский В.А. // Радиохимия. 1984. Т. 26, №4. С. 370–373.
8. Zhou X., Ye G., Zhang H., Li L., Luo F., Meng Z. // Radiochim. Acta. 2014. Vol. 102, N 1/2. P. 111–116
9. Марченко В.И., Журавлева Г.И., Двоеглазов К.Н., Савилова О.А. // Хим. технология. 2008. Т. 9, №2. С. 61–67.
10. Koltunov V.S., Marchenko V.I., Frolov K.M., Sinev M.Yu., Shepelkova M.P., Rodyushkin S.P., Zhuravleva G.I. // Int. Conf. «Actinides'89»: Abstracts. Tashkent (USSR), Sept. 24–29, 1989. Moscow: Nauka, 1989. P. 353.
11. Редкие элементы в ядерном топливном цикле: монография / Под ред. И.Д. Трошкиной, М. Озавы, К.Э. Германа. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. 272 с.
12. Turney T., Wright G. // Chem. Rev. 1959. Vol. 59, N 3. P. 497–513.
13. Zelverte A. CEA-Rapp. 5443. France, 1988. 142 p.
14. Сулов Ю.П., Рамазанов Л.М., Боровинский В.А. // Радиохимия. 1986. Т. 28, №2. С. 177–185.

РАСТВОРЕНИЕ СМЕСИ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА И ПЛУТОНИЯ

© 2021 г. М. С. Федоров^{а,б,*}, А. Н. Жиганов^б, Д. В. Зозуля^б,
В. Л. Софронов^б, В. Ю. Селявский^а, Д. А. Ушаков^а, В. А. Ещев^{а,б}

^а Сибирский химический комбинат, 636039, Северск Томской обл., ул. Курчатова, д. 1

^б Северский технологический институт НИЯУ МИФИ,
636036, Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, д. 65

*e-mail: maxwin1@list.ru

Получена 18.12.2019, после доработки 11.03.2020, принята к публикации 18.03.2020

Представлены результаты работы по растворению смесей соединений урана и плутония с целью уменьшения отходов в виде скрапа, образующихся при производстве смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива. Определены оптимальные условия растворения смесей соединений урана и плутония, находящихся в скрапе, в азотной кислоте. Исследовано влияние концентрации азотной кислоты, температуры процесса, а также добавки фторид-иона в раствор на процесс растворения.

Ключевые слова: уран, плутоний, смесь соединений, смешанное нитридное уран-плутониевое топливо, скрап, растворение, азотная кислота.

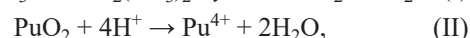
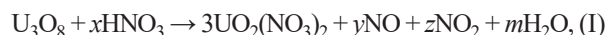
DOI: 10.31857/S0033831121030060

При производстве смешанного нитридного уран-плутониевого (далее – СНУП) топлива образуется и накапливается значительное количество скрапа в виде смеси соединений урана и плутония различного химического состава и концентрации, который из-за сложного химического состава невозможно направить на повторную обработку [1]. Под термином «скрап» следует понимать спеченные таблетки СНУП топлива, не соответствующие требованиям технических условий как по химическому составу по основным компонентам и/или примесям, так и по геометрическим параметрам, а также имеющие значительное количество механических дефектов на поверхности таблеток.

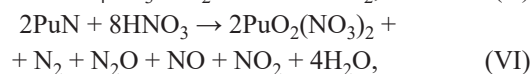
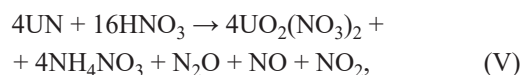
В работе [1] предлагается переработать эти отходы по технологии, включающей следующие основные операции: измельчение твердого скрапа, растворение полученного порошка в кислотах, аффинаж растворов с получением соединений урана и плутония, пригодных для повторного их использования в производстве СНУП топлива. Это позволит существенно повысить выход порошков СНУП в готовый продукт [2].

Во многих работах российских [3–5] и зарубежных [6–10] авторов приведены результаты исследований процессов растворения оксидов и нитридов урана и плутония в азотной кислоте.

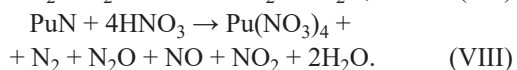
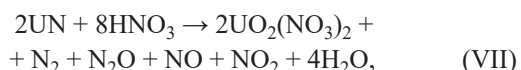
Так, в работе [4] показано, что процессы растворения октаоксида триурана и диоксида плутония протекают по следующим схемам:



В этой же работе установлено, что растворение нитридов урана и плутония при концентрации HNO_3 менее 6 М протекает в соответствии с реакциями (V) и (VI)



а при концентрации азотной кислоты более 6 моль/л – в соответствии с реакциями (VII) и (VIII)



В работе [5] отмечается, что диоксид плутония в азотной кислоте растворяется значительно медленнее октаоксида триурана, а в некоторых случаях не растворяется вовсе. Это приводит к образованию остатков, обогащенных плутонием, которые трудно или даже невозможно растворить даже в кипящей азотной кислоте. Остаток предлагают в этой работе растворять в кипящей смеси 10.0 моль/л HNO_3 + 0.02 моль/л HF .

В работе [6] приведены результаты исследований по растворению смешанных диоксидов урана и плутония в кипящей HNO_3 с концентрацией 5.0 и 10.0 моль/л. Показано, что образцы с низким содержанием плутония растворяются практически полностью, а с увеличением в них содержания плутония растворимость снижается в значительной степени. В результате этого образуется нерастворенный остаток, из которого возможно выделение плутония путем серии повторных растворов в кипящей азотной кислоте.

В работах [7, 8] показано, что процесс растворения смешанных диоксидов урана и плутония зависит от концентрации HNO_3 . Термодинамическими расчетами в работе [9] показано, что растворение PuO_2 по реакции (II) или окисление по реакциям (III) и (IV) при температурах до 50°C термодинамически невозможны, поэтому растворение необходимо проводить при повышенных температурах $70\text{--}110^\circ\text{C}$. В работах также отмечено, что процесс поверхностного окисления и растворения PuO_2 протекает по автокаталитическому механизму, т.е. после медленного индукционного периода через некоторое время процесс растворения ускоряется.

В работе [10] приведены результаты исследований растворения нитрида плутония в 1.4–14.4 моль/л HNO_3 . Показано, что нитрид плутония может быть растворен азотной кислотой высокой концентрации при комнатной температуре при добавлении плавиковой кислоты до концентрации 0.05 моль/л.

В работе [11] показано, что для растворения смесей соединений (оксидов и нитридов) урана и плутония в качестве реагентов могут использоваться азотная, соляная, ортофосфорная, серная и плавиковая

кислоты. Наиболее реакционноспособной является азотная кислота, в которой нитриды плутония и урана, по данным этой работы и [12], растворяются с одинаковой скоростью.

Таким образом, анализ литературных данных по растворению оксидов и нитридов урана и плутония показывает, что многие данные являются противоречивыми. При этом в большинстве случаев не указаны исходные характеристики веществ, а процесс растворения весьма существенно зависит как от вида, так и качественных характеристик использованных материалов. Более того, в большинстве вышеуказанных работ либо растворение оксидов и нитридов урана и плутония исследовали по отдельности, либо не анализировали их взаимное влияние.

В связи с вышеизложенным нами было исследовано растворение соединений урана и плутония, образующихся на различных стадиях технологии СНУП топлива, в азотной кислоте. Изучено влияние концентрации азотной кислоты, температуры, времени процесса, а также добавок реагентов, содержащих фторид-ион, на растворение.

К процессу растворения смесей соединений урана и плутония предъявляются следующие требования:

- растворение смеси соединений урана и плутония должно быть полным;
- объем образующихся в процессе растворения разбавленных растворов должен быть минимальным;
- процесс должен быть ядерно-безопасным;
- полученные растворы должны быть устойчивы во времени, т.е. в них не должны происходить химические процессы, приводящие к выпадению в осадок ценных компонентов;
- используемые реагенты не должны отрицательно влиять на последующие стадии химической переработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили с измельченным до размеров частиц менее 1.0 мм скрапом СНУП, а также скрапом ШУП, окисленным до U_3O_8 и PuO_2 (далее – СОУП). СНУП получали методом карботермического синтеза из исходных диоксидов урана и плутония, после чего изготавливали из них топливные таблетки [13].

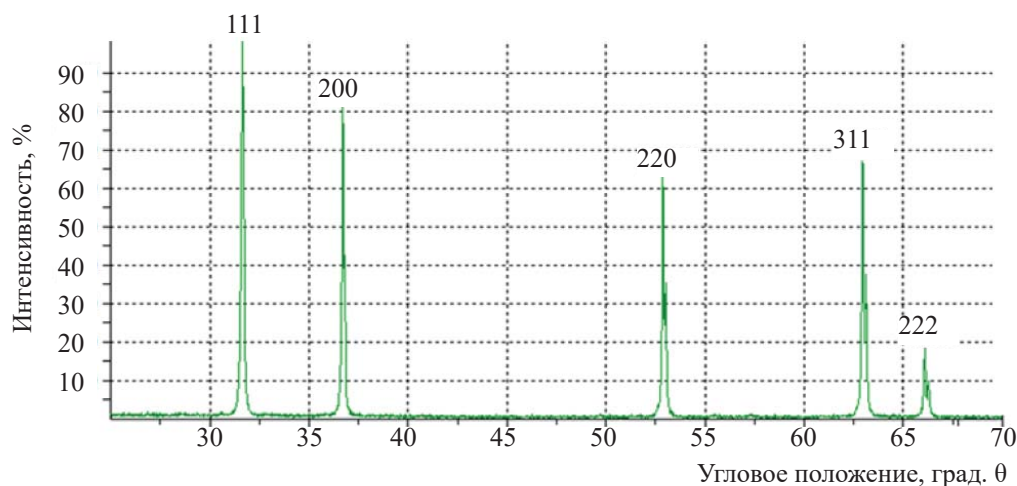


Рис. 1. Дифрактограмма порошка СНУП.

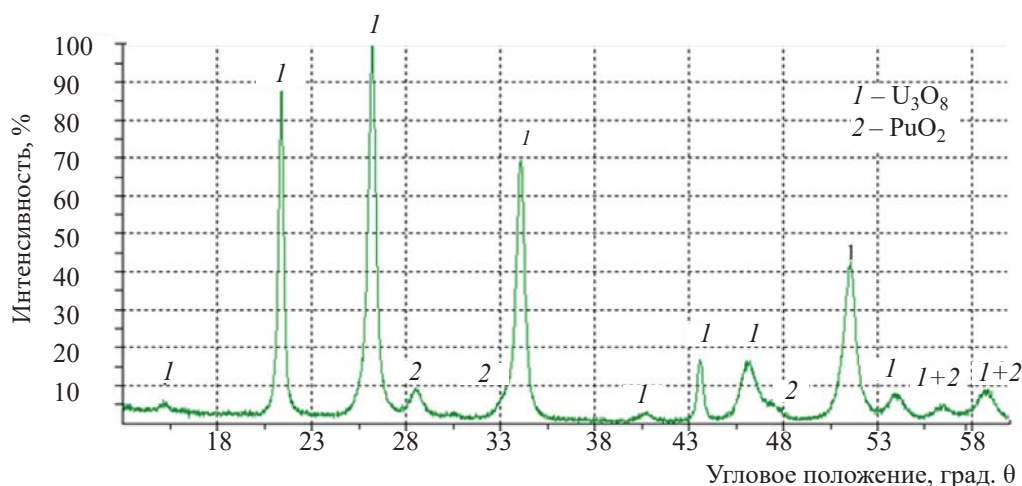


Рис. 2. Дифрактограмма порошка СОУП.

Порошок СНУП и порошки оксидов урана и плутония анализировали на содержание плутония на гамма-спектрометрической установке с применением полупроводникового детектора СКС-07П-Г. Содержание урана определяли расчетным методом. Дифрактограммы от порошков СНУП и СОУП приведены на рис. 1 и 2, а микрофотография структуры частиц порошка СОУП – на рис. 3.

Из рис. 1 и 2 видно, что на дифрактограмме порошка СНУП присутствуют дифракционные пики от твердого раствора нитридов урана и плутония с параметром кубической решетки $a = 0.4892$ нм, соответствующий данным, приведенным в работе [13]. На дифрактограмме порошка СОУП присутствуют интенсивные дифракционные пики от U_3O_8

и дифракционные пики меньшей интенсивности от PuO_2 .

Размер частиц СОУП в основном составляет от 10 до 20 мкм (рис. 3). На поверхности частиц присутствует сетка трещин, образованная в результате объемного расширения при окислении более плотного твердого раствора нитрида урана и плутония ($r_{\text{теор}} = 14.3$ г/см³) в менее плотные U_3O_8 и PuO_2 ($r_{\text{теор}} = 8.4$ и 11.4 г/см³).

Опыты по растворению СОУП и СНУП проводили в герметичном перчаточном боксе, оборудованном системой вытяжной вентиляции. Схема лабораторной установки представлена на рис. 4. Азотную кислоту добавляли при растворении в избытке 100% от стехиометрии. Растворение проводили в термо-

Таблица 1. Результаты опытов по растворению порошков СОУП в азотной кислоте

Номер серии опытов	Условия растворения			
	время процесса, ч	концентрация HNO_3 , моль/л	температура, °С	степень растворения плутония, %
1	21.0	2.0	22	5.0
2	21.0	5.0	22	6.0
3	21.0	7.0	22	8.0
4	21.0	5.0	100	57.6
5	21.0	5.0 ^a	100	93.9
6	21.0	10.0 ^a	100	95.4

^a С добавкой фторид-иона (HF) до получения в растворе концентрации 0.05 моль/л.

стойких лабораторных стаканах объемом 1000 мл. Растворы фильтровали на фильтровальной воронке в колбу Бунзена под вакуумом. Анализ полученных растворов и осадков на содержание плутония и урана проводили по методике выполнения измерений актинидов в пробах на гамма-спектрометрической установке с применением полупроводникового детектора СКС-07П-Г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В опытах по растворению СОУП температуру варьировали от 22 до 100°С, концентрацию HNO_3 – от 2.0 до 10.0 моль/л; в некоторых опытах добавляли фторид-ион. Полученные результаты усредняли по трем параллельным опытам, результаты представлены в табл. 1. Во всех опытах степень растворения урана превышала 99%.

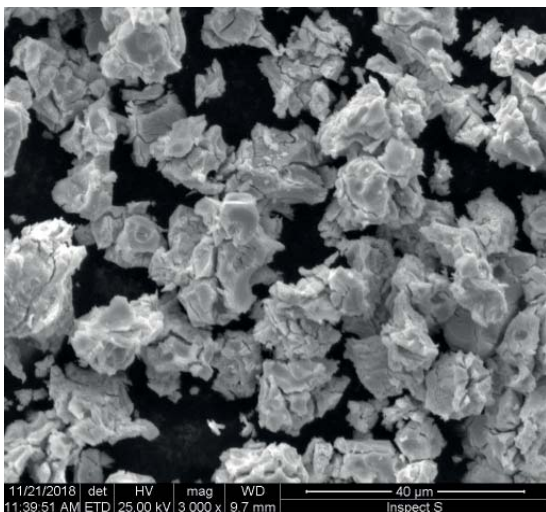


Рис. 3. Микрофотография частиц порошка СОУП.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что без нагревания растворение СОУП 2.0–7.0 моль/л HNO_3 происходит незначительно. Так, за 21 ч в растворах HNO_3 плутоний растворился лишь на 5.0 и 8.0% от исходного его содержания в виде диоксида. При этом образовалась взвесь серого цвета, из которой не удалось количественно выделить плутоний. Взвесь промыли 2.0 моль/л HNO_3 , высушили при температуре 150°С и подвергли микроанализу. Данные рентгеноспектрального микроанализа от взвеси представлены на рис. 5.

Рентгеноспектральный микроанализ показывает (рис. 5), что частицы взвеси содержат Fe, W, Cr, Ni, Ti, Ru, а также O.

При нагревании системы до 100°С степень растворения СОУП в азотной кислоте значительно увеличилась – до 57.6%, т.е. полного растворения диоксида плутония в этих условиях не происходило, что согласуется с данными работ [5, 6] и не согласуется с данными работы [7].

Достичь достаточно высоких степеней растворения плутония удалось лишь при нагревании СОУП в течение 21 ч в 5.0 и 10.0 моль/л HNO_3 с добавкой фторид-иона (HF) до концентрации 0.05 моль/л. В этом случае в раствор перешел практически весь плутоний (не менее 93.9% от исходного количества в навеске). Оставшееся небольшое количество осадка удалось растворить, применяя более концентрированную (14.0 М) HNO_3 с добавкой 0.05 моль/л HF. Однако следует иметь в виду, что при использовании высококонцентрированных растворов азотной кислоты с добавлением фторид-иона резко возрастает коррозионная активность среды по отношению к конструкционным материалам использованной оснастки.

Таблица 2. Результаты опытов по растворению порошков СНУП в азотной кислоте

Номер серии опытов	Условия растворения			
	время процесса, ч	концентрация HNO_3 , моль/л	температура, °С	степень растворения плутония, %
1	2.0	5.0	22	21.6
2	5.0	5.0	22	54.5
3	8.0	5.0	22	95.7
4	2.0	10.0	22	32.8
5	5.0	10.0	22	70.3
6	8.0	10.0	22	98.9

Опыты по растворению порошков СНУП, полученных после измельчения скрапа, проводили при 22°C, варьируя концентрацию HNO_3 от 5.0 до 10.0 моль/л. Полученные результаты усредняли по трем параллельным опытам, результаты которых представлены в табл. 2. При этом степень растворения урана во всех опытах превышала 99%.

Растворения урана из СНУП протекает достаточно полно при HNO_3 до 10 моль/л и начальной температуре системы 22.0°C. При более высокой концентрации HNO_3 достигается большая степень растворения плутония.

Растворение начинается практически мгновенно, выделяются пузырьки бурого газа – оксиды азота [реакции (V)–(VIII)] и изменяется цвет раствора. Процессы растворения нитридов урана и плутония являются экзотермическими, поэтому происходил самопроизвольный разогрев растворов до $(60 \pm 10)^\circ\text{C}$.

После растворения навесок СНУП в азотной кислоте в течение 7 ч провели декантацию системы и обнаружили незначительные количества осадка (порядка 7.0% от исходной массы навески) в виде

темной взвеси. Осадки промыли 2.0 моль/л HNO_3 , высушили при 150°C и подвергли анализу на гамма-спектрометре, который показал, что осадки в основном состоят из диоксида плутония. Осадки подвергли рентгенофазовому анализу. Дифрактограмма осадка после растворения СНУП представлена на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что осадок, после растворения СНУП состоит в основном из кварца, оксидов плутония, железа и вольфрама. Примеси, вероятно, попали в осадок вследствие коррозии конструкционных материалов технологической оснастки.

Таким образом, из приведенных исследований следует, что при концентрации азотной кислоты 5.0 и 10.0 моль/л и температуре раствора 22°C происходит практически полное растворение плутония, содержащегося в СНУП. Это можно объяснить более высокой химической активностью нитридов по сравнению с оксидами.

Полученные результаты не согласуются с данными, полученными в работе [10], в которой указа-

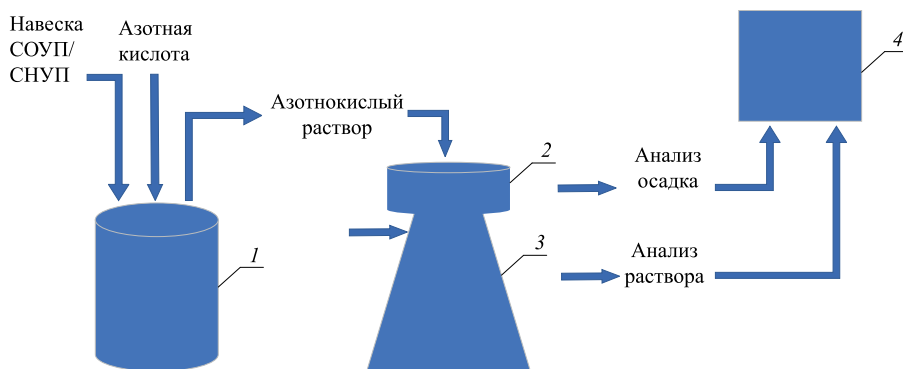


Рис. 4. Схема лабораторной установки по исследованию растворения СНУП и СОУП. 1 – термостойкий стакан для растворения, 2 – фильтровальная воронка, 3 – колба Бунзена, 4 – анализатор.

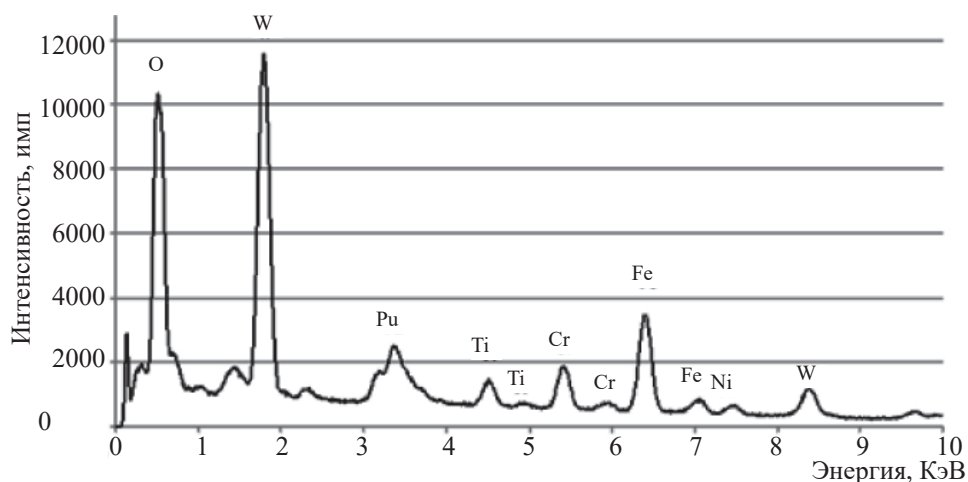


Рис. 5. Характеристический рентгеновский спектр взвеси.

но, что нитрид плутония практически нерастворим в 6.0–8.0 моль/л HNO_3 , а растворение начинается лишь при использовании 10.0 М моль/л HNO_3 и требует длительного времени. Это можно объяснить в первую очередь гранулометрическим составом и сложностью химического состава использованных нами ШУП, а также возможным взаимным влиянием соединений урана и плутония на взаимную растворимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано растворение уран- и плутонийсодержащих твердых отходов (ШУП и СОУП) от производства топлива на основе смешанных нитри-

дов урана и плутония в азотной кислоте. Показано, что как ШУП, так и СОУП могут быть полностью растворены в азотной кислоте высокой концентрации. При этом ШУП растворяется в азотной кислоте высокой концентрации при 20–25°C практически полностью и с высокой скоростью. Для полного перевода же СОУП в раствор необходимо нагревать систему до 100°C, поддерживать концентрацию азотной кислоты от 5.0 до 10.0 моль/л и вводить в раствор фторид-ион до концентрации 0.05 моль/л.

Полученные результаты исследований могут быть использованы при переработке отходов ШУП-топлива, а также могут применяться для проектирования стадии растворения облученного ШУП-топлива при использовании гидрометаллургической схемы.

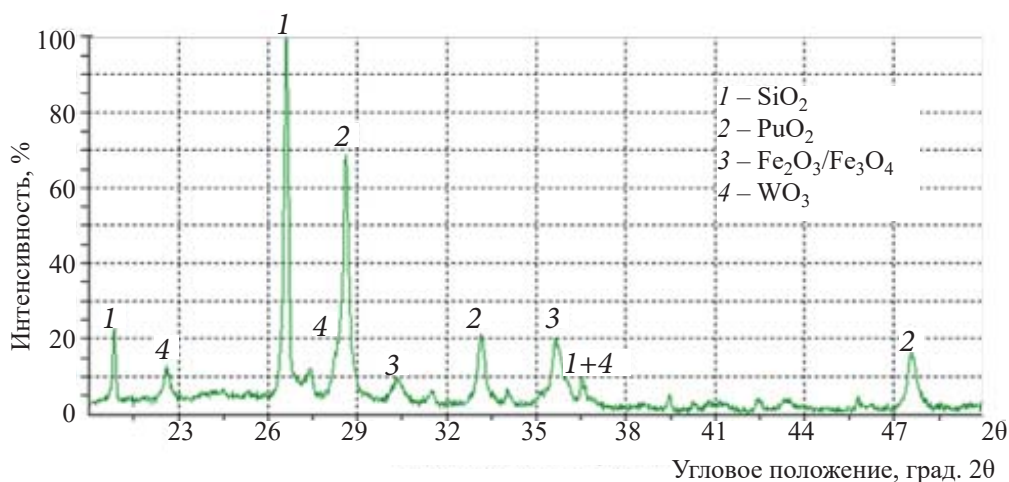


Рис. 6. Дифрактограмма осадка после растворения ШУП.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сб. докл. отраслевой конференции ГК «Росатом» по теме «Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах». 2018. 337 с.
2. IX Школа-конференция молодых атомщиков Сибири: тез. докл. (Томск, 17–19 октября 2018 г.). Томск: Дельтаплан, 2018. 178 с.
3. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива: Учеб. пособие для вузов. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 576 с.
4. Двоеглазов К.Н. Гидрометаллургические методы переработки ОЯТ. Процессы растворения. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26029741>
5. Андреев Г.Г., Дьяченко А.Н. Введение в химическую технологию ядерного топлива: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2008. 150 с.
6. Vollath D., et al. // Nucl. Technol. 1985. Vol. 71, N 1. P. 240–245.
7. Carrott M.J. et al. // Procedia Chem. 2012. Vol. 7. P. 92–97.
8. Madic C., et al. // Transuranium Elements: A Half Century. ACS, 1992. P. 457–468.
9. Ryan, J.L., et al. // Transuranium Elements: A Half Century. ACS, 1992. P. 288–304
10. Aneheim E., Hedberg M. // Procedia Chem. 2016. Vol. 21. P. 231–238.
11. Вольский А.Н., Стерлин Я.М. Металлургия плутония. М.: Наука, 1967. 252 с.
12. Плутоний: справочник / Под ред. О. Вика. М.: Атомиздат, 1971. Т. 1. 424 с.
13. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013. 240 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ РАДИЯ С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 2021 г. П. С. Буткалюк, И. Л. Буткалюк*, С. В. Томилин,
А. С. Куприянов, Р. Г. Абдуллов, А. А. Колобова, К. В. Ротманов

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

Получена 27.12.2019, после доработки 27.12.2019, принята к публикации 12.02.2020

Исследовано взаимодействие $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ и RaCO_3 с металлическими Fe, Ni, Cr, Ti. Экспериментальные образцы изготавливали путем нанесения водно-спиртовых суспензий солей радия на подложки из соответствующих металлов с последующим упариванием и прокаливанием в течение 7–14 ч при температуре 800°C. Согласно результатам рентгенофазового анализа, при совместном прокаливании $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ и RaCO_3 с металлическими Fe, Ni, Cr, Ti происходит образование смешанных оксидов состава RaMO_x , где M = Fe, Cr, Ti, Ni.

Ключевые слова: радий, реакторное получение изотопов, смешанные оксиды.

DOI: 10.31857/S0033831121030072

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в НИИАР ведется разработка технологии получения медицинских альфа-излучателей путем облучения ^{226}Ra в исследовательском реакторе СМ [1]. Для облучения радия используют смесь метаплатомбата радия (RaPbO_3 со структурой кубического перовскита [2]) с оксидом свинца PbO , упакованную в оболочку из нержавеющей стали. После растворения облученного материала в HCOOH отмечается присутствие в растворе высоких концентраций солей железа, никеля и хрома, в том числе изотопов ^{60}Co , ^{59}Fe и ^{51}Cr , которые затрудняют выделение и очистку полезных продуктов активации радия. Было выдвинуто предположение, что возможной причиной этого является взаимодействие солей радия с компонентами нержавеющей стали с образованием соединений общей формулой $\text{Ra}_x\text{M}_y\text{O}_z$, которые затем растворяются в муравьиной кислоте. Ранее нами был установлен факт взаимодействия смеси $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$ с материалом тигля из нержавеющей стали с образованием фазы, ана-

логичной BaCrO_4 , а также факт образования фазы, аналогичной фазе $\text{BaPtO}_{2.38}$, при прокаливании $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$ в платиновом тигле [2]. Между тем, эксперименты по прокаливанию $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ с нержавеющей сталью не позволили однозначно определить фазовый состав полученной смеси [3].

Исходя из этих данных, можно предположить, что соли радия при высокой температуре взаимодействуют с отдельными компонентами нержавеющей стали с образованием смешанных оксидов. Целью работы был поиск новых соединений радия, относящихся к классу смешанных оксидов, которые могут образовываться на поверхности компактных образцов переходных металлов Fe, Ni, Ti, Cr (как основных компонентов нержавеющей стали).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. В данной работе использовали азотную кислоту квалификации ос.ч., нитрат бария и карбонат аммония х.ч., квалификация остальных реактивов была не ниже ч.д.а.

Взвешивание аликвот и навесок проводили при помощи аналитических весов Ohaus PA64C, погрешность взвешивания составляла ± 0.2 мг.

Подложки для прокаливания солей бария и радия изготавливали из стали Ст3 (Fe ≥ 97 , C 0.14–0.22, Si 0.15–0.3, Mn 0.4–0.65%), металлического никеля НПЗ (Ni > 99.3 , Fe ≤ 0.15 , Si ≤ 0.15 , Mg ≤ 0.1 , Mn ≤ 0.2 , Cu ≤ 0.15 , S ≤ 0.015 , C $\leq 0.15\%$), металлического титана ВТ1-0 (Ti ≥ 98.61 , Fe ≤ 0.18 , C ≤ 0.07 , Si ≤ 0.1 , N ≤ 0.4 , O ≤ 0.12 , H $\leq 0.01\%$). Они представляли собой диски диаметром от 9 мм с зеркально отполированной поверхностью.

Подложку из металлического хрома получали электролитическим осаждением хрома из раствора, полученного растворением 7.5 г CrO₃ в 30 мл 2.5 г/л H₂SO₄, на металлическую медную пластину толщиной 2 мм из электротехнической меди (Cu ≥ 99.93 , Bi ≤ 0.002 , Se ≤ 0.002 , Te ≤ 0.002 , Sb ≤ 0.0004 , Fe ≤ 0.001 , S ≤ 0.0015 , Ag ≤ 0.0025 , O $\leq 0.04\%$). Нанесение осуществляли в течение 30 ч до толщины слоя хрома в 1.5 мм.

Измерение pH растворов проводили при помощи pH-метра HANNA-HI 2210 со стеклянными электродами Hi 1131B (Hanna Instruments). Калибровку pH-метра осуществляли при помощи стандартных буферных растворов с pH 9.18, 6.86 и 4.01 (ООО «Химтитры»).

Содержание бария в растворе определяли с использованием радиоактивного изотопа ¹³¹Ba (производства НИИАР) с известной удельной активностью. Объемную активность ¹³¹Ba определяли методом гамма-спектрометрического анализа при помощи полупроводникового гамма-спектрометра с коаксиальным Ge–Li детектором типа ДГДК-В150 (энергетическое разрешение 3.0 кэВ по линии 1.3 МэВ). Для градуировки спектрометра использовали образцовые радиоактивные растворы. Расшифровку гамма-спектров проводили в полуавтоматическом режиме при помощи стандартного программного обеспечения фирмы «ГринСтар».

Содержание ²²⁶Ra определяли с помощью альфа-спектрометра на основе кремниевых PIPS-детекторов ПДПА-1К (ОАО «ИФТП», Дубна, Россия) и амплитудного анализатора импульсов АЦП-8К-И2. Образцы (источники) для измерения активности альфа-излучения ²²⁶Ra готовили нанесением 10–25 мкл анализируемого раствора на подложку из

нержавеющей стали с последующим упариванием и прокалкой на электроплитке с открытой спиралью для отгонки ²²²Rn. Перед измерением альфа-спектра подготовленный образец выдерживали в течение 1.5 ч, что необходимо для снижения активности короткоживущих дочерних продуктов распада ²²²Rn. Для градуировки спектрометров использовали образцовые спектрометрические альфа-источники (ОСАИ).

Содержание нерадиоактивных примесей в препаратах ²²⁶Ra(NO₃)₂ определяли методом атомно-эмиссионного анализа с использованием установки, представляющей собой искровой источник возбуждения спектров ИВС-28, смонтированный внутри радиационно-защитного бокса, и спектрограф ИСП-1, соединенный с этим источником при помощи оптического выхода.

Рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-7-Mythen (медное излучение с Ni-фильтром, алмазный стандарт) и интерпретировали с использованием базы дифракционных данных PDF-2 и комплекса программ PDWin.

Исследование взаимодействия солей бария с конструкционными материалами. Предварительные эксперименты проводили с использованием бария в качестве имитатора радия. Исходная методика эксперимента предполагала нанесение солей радия и бария в виде растворимых солей и медленного упаривания. В случае карбонатов это должны были быть растворы гидроксидов соответствующих элементов, которые должны были бы на воздухе превратиться в карбонаты: $M(OH)_2 + CO_2 = MCO_3 + H_2O$.

Первые же эксперименты показали непригодность данного подхода к решению поставленной задачи. Вследствие краевых эффектов испарение капель на подложках с высокой теплопроводностью происходит с краев более интенсивно [4]. Следствием этого является образование областей с локальным пресыщением и образование там зародышей, рост которых приводит к крайне неравномерному распределению солей в образующемся пятне. На рис. 1, а показан результат испарения капли, содержащей 4 мг бария в виде нитрата в 200 мкл воды, на металлической подложке диаметром 16 мм. Как видно из рисунка, соли бария образуют кольцо на краях подложки, при этом в центре кристаллы



Рис. 1. Нанесение $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ на металлические подложки: (а) из водного раствора, (б) из суспензии в 80%-ном этаноле.

практически отсутствуют. Такое неравномерное распределение нежелательно для проведения рентгеновской дифрактометрии образцов, поэтому были проведены работы по выяснению условий создания равномерного слоя солей на подложке. Наилучшие результаты были получены при осаждении нитрата бария из водно-спиртового раствора, промывке полученных кристаллов 95%-ным этанолом и нанесении спиртовой суспензии на подложку (рис. 1, б).

BaCO_3 получали смешиванием 1 мл раствора нитрата бария с концентрацией 3.8 мг/мл и 3 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с концентрацией 4 моль/л. Выпавший осадок промывали тремя порциями бидистиллированной воды объемом по 3 мл каждая и наносили на подложку из 200 мкл водной суспензии.

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ получали добавлением к 0.5 мл раствора нитрата бария с концентрацией 3.8 мг/мл 2 мл 95%-ного этанола. Жидкость над осадком декантировали, и на подложку наносили получившуюся суспензию осадка нитрата бария.

Полученные образцы высушивали на воздухе и прокаливали в шахтной печи в следующем режиме: 150°C – 1 ч, 400°C – 1 ч, 800°C – 7–12 ч.

Очистка радия. Для экспериментов с радием использовали аликвоты от фракций ^{226}Ra , выделенных ранее из облученных радиевых мишеней [1]. Изначально образцы радия были загрязнены примесями Ba, Ca, Na, Si, Cr, Ni, Fe и содержали макроколичества нитрата свинца. Было проведено три эксперимента с использованием ^{226}Ra , при этом очистку проводили во всех случаях по одной схеме. Очистку проводили в несколько этапов. На первом этапе проводили совместное осаждение нитрата радия с нитратом свинца из 15.6 моль/л HNO_3 по методике, аналогичной описанной в работе [5]. К 50 мл

раствора нитрата радия (~10 мг) в 7 моль/л HNO_3 добавляли (в качестве носителя) 500 мг $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, затем добавляли 50 мл 15.6 моль/л HNO_3 . Полученный раствор упаривали до объема 75 мл, охлаждали в течение 4 ч. Затем добавляли 25 мл 15.6 моль/л HNO_3 . Операции упаривания, охлаждения и добавления кислоты повторяли еще 4 раза. Полученный осадок, содержащий нитраты радия и свинца, отделяли от раствора декантацией и промывали тремя порциями 15.6 моль/л HNO_3 . Полученный осадок $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ растворяли в 50 мл бидистиллированной воды и проводили осаждение хлорида свинца добавлением 5 мл 10 моль/л HCl . Маточный раствор декантировали, упаривали досуха.

Второй этап включал хроматографическую очистку радия от свинца и щелочноземельных элементов на двух колонках с катионообменной смолой BioRad AG 50×8. Соли радия растворили в 40 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора с концентрацией 1 моль/л и pH 4.5 и концентрацией ЭДТА 0.025 моль/л. Для контроля очистки радия к препарату перед подачей на колонку добавляли раствор, содержащий $^{131}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с $\sim 4 \times 10^6$ Бк. Через хроматографическую колонку объемом 2 см³ с сорбентом BioRad AG 50 × 8 пропускали 40 мл полученного раствора. Далее колонку промывали 40 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора с концентрацией 1 моль/л и pH 4.5 и концентрацией ЭДТА 0.02 моль/л. Барий и радий элюировали ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH 8.0 и концентрацией ЭДТА 0.01 моль/л. Элюент собирали фракциями. Контрольное элюирование радия проводили раствором ЭДТА с концентрацией 0.02 моль/л и pH 9.5. Затем фракции, содержащие ^{226}Ra и не содержащие ^{131}Ba объединяли, подкисляли 1 моль/л ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH 4.5 из расчета 4 мл буферного раствора на каждые 10 мл раствора ^{226}Ra . Пропускали полученный раствор через хроматографическую колонку объемом 2 см³ с сорбентом BioRad AG 50×8. Промывали колонку 30 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора с концентрацией 1 моль/л и pH 4.5 и концентрацией ЭДТА 0.02 моль/л. Затем промывали 10 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора с концентрацией 1 моль/л и pH 4.5, 10 мл бидистиллированной воды, 80 мл 0.5 моль/л HNO_3 . Радий элюировали 40 мл 8 моль/л HNO_3 . Полученный раствор упаривали досуха и растворяли в 0.01 моль/л HNO_3 .

Таблица 1. Исследование взаимодействия BaCO_3 , $\text{Ba(NO}_3)_2$ с металлическими Fe, Ni, Cr, Ti

Наносимая соль	Материал подложки	Фазовый состав
$\text{Ba(NO}_3)_2$	Железо	Набор слабых рефлексов орторомбической фазы BaFe_2O_4 . Имеется набор сильных рефлексов, часть которых близка к моноклинной фазе $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
BaCO_3	Железо	BaCO_3 орторомбический, Fe_2O_3 гексагональный; следовые количества гексагональных фаз BaFe_2O_4 и BaFeO_{3-x}
$\text{Ba(NO}_3)_2$	Никель	Ni кубический, NiO кубический; часть слабых рефлексов орторомбической и гексагональной модификаций BaCO_3
BaCO_3	Никель	BaCO_3 орторомбический, Ni кубический, NiO кубический
$\text{Ba(NO}_3)_2$	Хром	BaCrO_4 орторомбический; возможно, присутствуют BaCr_2O_4 , BaCO_3 орторомбический (следы), Ba_3CuO_4 ромбоэдрический
BaCO_3	Хром	BaCO_3 орторомбический, BaCrO_4 орторомбический; возможно, присутствует BaCr_2O_4
$\text{Ba(NO}_3)_2$	Титан	TiO_2 тетрагональный, BaTiO_3 тетрагональный либо орторомбический, BaCO_3 орторомбический в следовых количествах
BaCO_3	Титан	TiO_2 тетрагональный, BaTiO_3 тетрагональный, BaCO_3 орторомбический

Исследование взаимодействия солей радия с конструкционными материалами. $\text{Ra(NO}_3)_2$ на подложки наносили из водно-спиртовой суспензии $\text{Ra(NO}_3)_2$, которую получали добавлением 1 мл 95%-ного этанола к 200 мкл раствора $\text{Ra(NO}_3)_2$ (~2 мг ^{226}Ra) с последующим высушиванием на воздухе и прокаливанием в шахтной печи при температуре 800°C в течение 7–14 ч.

RaCO_3 получали добавлением к 200 мкл раствора $\text{Ra(NO}_3)_2$, содержащего ~2 мг ^{226}Ra , 1 мл раствора 4 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с последующей промывкой осадка тремя порциями 95%-ного этанола по 1 мл. Затем полученную спиртовую суспензию RaCO_3 наносили на металлические подложки с последующим высушиванием и прокаливанием осадка в шахтной печи при температуре 800°C в течение 7–14 ч.

Все операции проводили в радиационно-защитном печаточном боксе, препараты перед снятием дифрактограммы покрывали двумя слоями цапон-лака для предотвращения распыления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование взаимодействия бария с конструкционными материалами. Полученные ба-

риевые образцы анализировали методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра ДРОН-7. Результаты представлены в табл. 1.

Из полученных данных видно, что при прокаливании солей бария со сталью Ст3 помимо рефлексов, характерных для стали Ст3 и оксидов железа, на дифрактограммах наблюдаются рефлексы смешанных оксидов, содержащих барий: BaFeO_3 и BaFe_2O_4 . Дополнительно для образца, полученного нанесением $\text{Ba(NO}_3)_2$ из спиртовой суспензии, имеется набор сильных рефлексов, часть которых близка рефлексам моноклинной фазы $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Прокаливание как нитрата, так и карбоната бария с металлическими хромом и титаном приводит к образованию хромата BaCrO_4 и титаната бария BaTiO_3 соответственно. В то же время реакция с металлическими никелем в данных условиях не протекает, и барий присутствует только в форме карбоната BaCO_3 .

Очистка радия. Эксперименты с радием проводили в разное время, было получено и охарактеризовано три порции очищенного радия, характеристики которых, согласно результатам атомно-эмиссионного анализа, представлены в табл. 2.

Общее содержание металлических примесей в образцах радия не превышало 5.7, 0.8 и 2.25% от

Таблица 2. Характеристики препаратов очищенного $^{226}\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$

Компонент	Номер препарата		
	1	2	3
^{226}Ra	Масса, мг		
	8.2	14.45	12.43
Ba	Масса примесей, мкг		
	52	5.5	12
Ca	148	44	260
Cr	<4	<5.5	<4
Fe	28	<16.5	8
Ni	<4	<5.5	<4
Pb	20	<16.5	<12
Pt	5.6	<16.5	<4
Si	200	–	–

массы радия для первого, второго и третьего образцов радия соответственно, при этом примесь бария как ближайшего аналога радия составила 0.6, 0.04 и 0.1% соответственно.

Первая порция была использована для эксперимента по прокаливанию $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ с железом, вторая – для прокаливании RaCO_3 с железом и RaCO_3 и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ с никелем, третья – для исследования взаимодействия RaCO_3 и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ с хромом и титаном.

Результаты рентгенофазового анализа радиевых образцов представлены в табл. 3 и на рис. 2–8.

При прокаливании солей радия на подложках из металлического никеля присутствует группа рефлексов, по положению близких к таковым для BaNiO_3 ; их можно интерпретировать как RaNiO_3 . Так же были обнаружены отдельные рефлексы, относящиеся к фазе, аналогичной BaO_2 (вероятно RaO_2), которая может играть роль промежуточного соединения в механизме окисления поверхности металлов. Увеличение устойчивости пероксида при переходе от бария к радю является возможной причиной более высокой химической активности солей радия в реакциях с металлическим никелем.

Анализ дифракционных картин обоих образцов радия с хромом позволил установить, что они одинаковы в отношении присутствия основной фазы, которую, очевидно, можно трактовать как фазу радия с хромом. Дополнительные, не основные фазы – это хром и его оксиды. В базе дифракционных данных PDF-2 имеется один набор с данными для RaCrO_4 (№ 00–027–0488); тем не менее, при близком наборе линий экспериментальные данные и данные для RaCrO_4 заметно различались по угловому положению рефлексов. Заметно лучшее совпадение полученных данных было с орторомбической фазой BaCrO_4 (№ 00–015–0376). По угловому положению полученные рефлексы занимали промежуточное положение между литературными данными для RaCrO_4 и BaCrO_4 . После отделения рефлек-

Таблица 3. Исследование взаимодействия RaCO_3 , $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ с металлическими Fe, Ni, Cr, Ti

Наносимая соль ^{226}Ra	Материал подложки	Фазовый состав
$\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$	Металлическое железо	Fe_2O_3 гематит; набор рефлексов, которые можно отнести к фазам-аналогам BaFeO_{3-x} (тетрагональная и гексагональная)
RaCO_3	Металлическое железо	Fe_2O_3 тригональный, Fe кубический, RaCO_3 ; фаза-аналог кубического BaFeO_{3-x}
$\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$	Металлический никель	Ni кубический, NiO кубический; фаза-аналог BaO_2 тетрагональная; фаза-аналог BaNiO_x орторомбическая
RaCO_3	Металлический никель	Фаза-аналог BaCO_3 орторомбическая; Ni кубический, NiO кубический; фаза-аналог BaNiO_x орторомбическая
$\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$	Металлический хром	RaCrO_4 орторомбический; возможно присутствие Cr_2O_3 ; Cr кубический
RaCO_3	Металлический хром	RaCrO_4 ; возможно присутствие Cr_2O_3
$\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$	Металлический титан	Фаза, близкая к кубическому BaTiO_3 ; возможно присутствие $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ кубического, а также оксидов титана
RaCO_3	Металлический титан	TiO_2 тетрагональный, RaCO_3 орторомбический; неизвестная фаза состава ABO_3 , близкая по параметрам к CeAlO_3

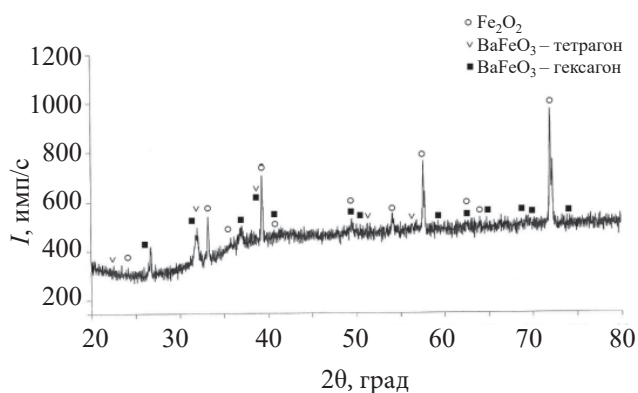


Рис. 2. Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ на подложке из металлического железа.

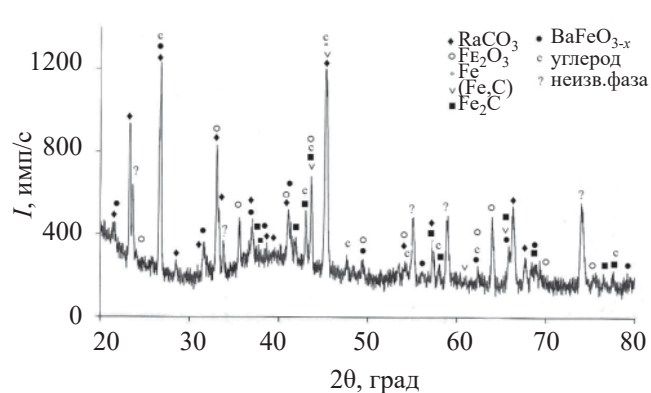


Рис. 3. Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием RaCO_3 на подложке из металлического железа.

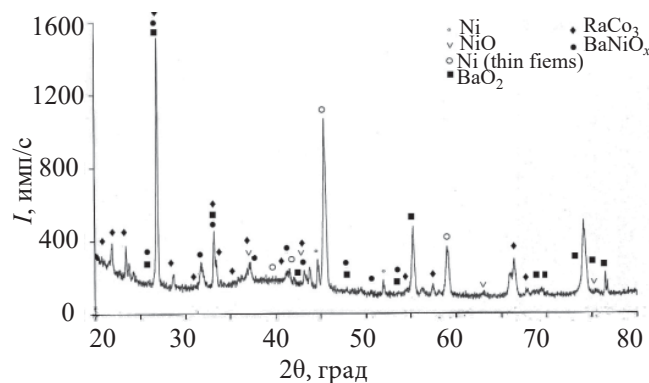


Рис. 4. Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ на подложке из металлического никеля.

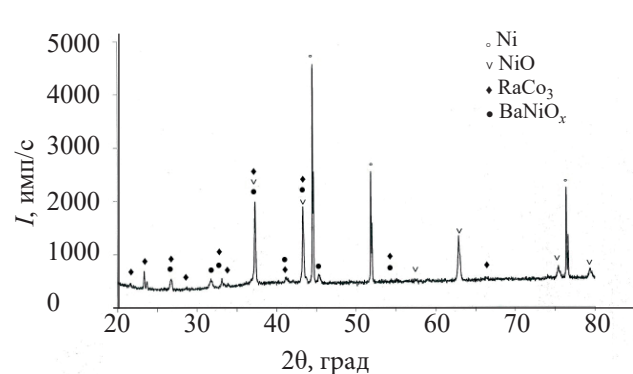


Рис. 5. Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием RaCO_3 на подложке из металлического никеля.

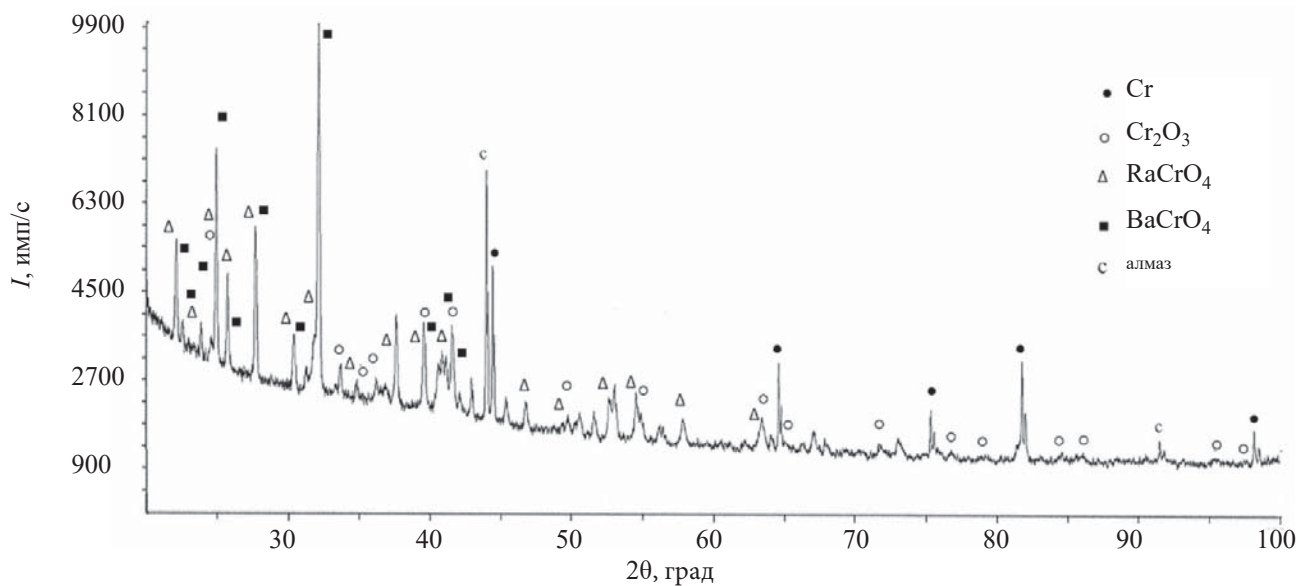


Рис. 6. Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ на подложке из металлического хрома.

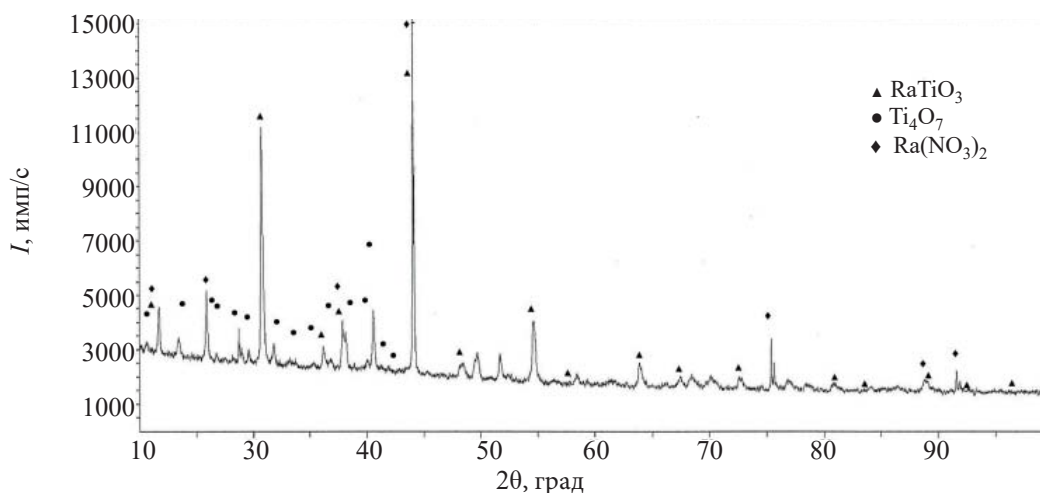


Рис. 7. Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ на подложке из металлического титана.

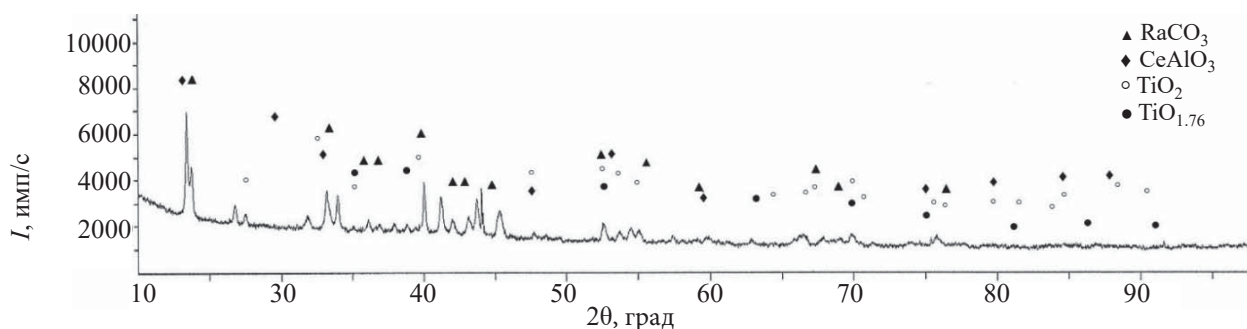


Рис. 8. Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием RaCO_3 на подложке из металлического титана.

сов металлического Sr и его оксидов был выделен оставшийся набор рефлексов, предположительно основной фазы. Рефлексы были идентифицированы по аналогии с литературными данными BaCrO_4 , и методом наименьших квадратов были уточнены параметры кристаллической решетки в орторомбической сингонии, пространственная группа $Pnma$ (табл. 4 и 5). Совпадение экспериментальных и вычисленных межплоскостных расстояний вполне удовлетворительное.

Структура орторомбического BaCrO_4 относится к структурному типу орторомбического BaSO_4 (минерал барит), где Ba имеет координационное число 12. Исходя из ионных радиусов Ba^{2+} и Ra^{2+} , равных соответственно 1.61 и 1.70 Å, и числа формульных единиц в ячейке, можно ориентировочно оценить прирост объема элементарной ячейки при переходе от бариевого к радиевому соединению. Вычисленный прирост составляет 12.5 \AA^3 . Экспериментальный прирост для полученной нами фазы составляет 15.7 \AA^3 . В то же время этот при-

рост для RaCrO_4 (00–027–0488), по данным PDF-2, составляет 24.6 \AA^3 , что выглядит несколько завышенным. Завышенные значения параметров кристаллической решетки в данном случае могли быть следствием экспериментальных погрешностей при рентгенографировании фотометодом в камере диаметром 57.3 мм.

На рентгенограмме, полученной при прокаливании нитрата радия на титановой подложке, выделяется набор из 14 отражений, хорошо совпадающих с набором для кубической фазы, близкой к составу RaTiO_3 , с параметром кубической решетки $a = 8.236 \pm 0.002 \text{ \AA}$ и пространственной группой $F3m3m$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что соли радия при температуре 800°C на воздухе реагируют с отдельными компонентами нержавеющей стали с образованием смешанных оксидов состава RaCrO_4 , RaFeO_{3-x} , RaTiO_3 и RaNiO_x . Таким образом, образование данных сое-

Таблица 4. Расчет межплоскостных расстояний и индцирование рефлексов фазы RaCrO_4 .

Номер линии	Интенсивность, %	$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$d_{\text{эксп}}$, Å	$d_{\text{расч}}$, Å	hkl
1	25	22.03	4.021	4.026	111
2	6	22.47	3.942	3.933	201
3	9	23.78	3.729	3.728	002
4	56	24.87	3.569	3.565	210
5	26	25.66	3.461	3.459	102
6	42	27.62	3.220	3.216	211
7	14	30.31	2.940	2.940	112
8	4	31.11	2.867	2.852	301
9	100	32.04	2.786	2.793	020
10	4	34.71	2.578	2.577	212
11	22	37.53	2.390	2.400	103
12	24	39.49	2.276	2.278	221
13	10	40.51	2.222	2.235	022
14	13	40.79	2.207	2.205	113
15	12	41.08	2.193	2.190	203
16	4	42.02	2.145	2.139	410
17	8	45.31	1.997	1.996	321
18	8	46.72	1.940	1.936	303
19	3	49.29	1.845	1.855	412
20	5	49.78	1.828	1.829	313
21	6	51.51	1.770	1.773	131
22	12	52.58	1.737	1.737	114
23	15	52.94	1.726	1.733	421
24	13	54.47	1.681	1.694	403
25	5	56.09	1.637	1.640	132
26	5	56.39	1.629	1.621	413
27	6	57.77	1.593	1.591	323
28	2	60.48	1.528	1.529	124
29	3	62.14	1.491	1.490	033
30	3	63.13	1.470	1.470	224
31	4	64.01	1.452	1.452	404
32	3	66.21	1.409	1.405	414
33	6	67.02	1.394	1.392	040
34	4	67.85	1.379	1.376	215
35	2	69.35	1.353	1.352	432
36	3	71.69	1.314	1.314	504
37	3	75.80	1.253	1.253	433
38	5	81.38	1.181	1.181	441

Таблица 5. Параметры кристаллической решетки изоструктурных фаз ВаCrO₄ и РаCrO₄

Соединение	Номер набора PDF-2	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
ВаCrO ₄	00–015–0376	9.105	5.541	7.343	370.5
	00–035–0642	9.112	5.541	7.343	370.8
РаCrO ₄	00–027–0488	9.300	5.620	7.560	395.1
РаCrO ₄ , экспериментальные данные		9.260 ± 0.001	5.5870 ± 0.0003	7.4644 ± 0.0007	386.2

динений возможно также при реакции солей радия с оболочками мишеней, выполненными из нержавеющей стали. Этот факт хорошо согласуется с ранее полученными данными о высокой скорости выщелачивания компонентов из стальных оболочек облученных радиевых мишеней. Появление в облученном радию значимых количеств продуктов его взаимодействия с материалом оболочки необходимо учитывать при разработке технологии переработки облученных радиевых мишеней.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov R.A., Butkalyuk P.S., Tarasov V.A., Baranov A.Yu., Butkalyuk I.L.* // *Radiochemistry*. 2012. Vol. 54, N 4. P. 383–387.
2. *Butkalyuk P.S., Butkalyuk I.L., Kuznetsov R.A., Tomilin S.V.* // *Radiochemistry*. 2013. Vol. 55, N 1. P. 41–45.
3. *Буткалюк И.Л., Буткалюк П.С., Томилин С.В.* // *Изв. Самарск. науч. центра РАН*. 2013. Т. 15, № 4–5. С. 1053–1057.
4. *Бараиш Л.Ю.* Испарение и динамика лежащей на подложке капли: Дис. ... к.ф.-м.н. М.: Ин-т теор. физики им. Л.Д. Ландау, 2009. 74 с.
5. *Кузнецов Р.А., Тарасов В.А., Романов Е.Г. и др.* // *Изв. Самарск. науч. центра РАН*. 2014. Т. 16, № 6. С. 136–141.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ Eu(III) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД Zn,Al СЛОИСТЫМ ДВОЙНЫМ ГИДРОКСИДОМ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМ ИОНАМИ ЭДТА, И ЕГО МАГНИТНЫМ КОМПОЗИТОМ

© 2021 г. Г. Н. Пшинко^{а,*}, Л. Н. Пузырная^а, А. А. Косоруков^а, Б. П. Яцик^а, В. С. Шунков^б

^а *Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, 03142, Киев, бульв. Акад. Вернадского, д. 42*

^б *Винницкий национальный медицинский университет им. Н. И. Пирогова, 21018, Винница, ул. Пирогова, д. 56
e-mail: pshinko@ukr.net

Получена 26.02.2020, после доработки 06.05.2020, принята к публикации 09.06.2020

Представлены исследования по сорбционному извлечению Eu(III), как химического аналога трехвалентных трансурановых элементов, особенно ²⁴¹Am, Zn,Al слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным ионами этилендиаминтетрауксусной кислоты, (Zn,Al-ЭДТА), и его композитом с магнитными свойствами (Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА). Показано, что процессы комплексообразования играют определяющую роль в извлечении Eu(III) из водного раствора за счет связывания его с лигандом в межслоевом пространстве. Кроме того, важная роль при извлечении Eu(III) из гумусосодержащих вод (в присутствии фульвокислот) принадлежит магнетиту, осажденному на поверхности образца Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА, где возможно также образование разнолигандных комплексов Eu(III) с ферринольными группами магнетита и фульвокислотами водного раствора: [СДГ–Fe–O]–Eu–ФК. Анализ полученных данных дает основание рекомендовать исследованные материалы в качестве сорбентов радионуклидов-комплексобразователей при использовании в сорбционной технологии отделения шламов магнитной сепарацией.

Ключевые слова: очистка воды, сорбция, европий (III), слоистый двойной гидроксид, ЭДТА-ион, нанокompозит, магнитная сепарация.

DOI: 10.31857/S0033831121030084

Качество поверхностных и подземных водных ресурсов – источников питьевого водоснабжения – находится под постоянной угрозой радиоактивного загрязнения (например, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co, ¹⁵⁴Eu, ²³²Th, ²³⁵U, ²³⁵Np, ²³⁹Pu, ²⁴¹Am и др.) вследствие функционирования АЭС и производства ядерных материалов, а также десорбции радионуклидов при добыче полезных ископаемых [1]. Длительный период полураспада радионуклидов и их сильная комплексообразующая способность приводят к радиационным и биохимическим повреждениям живых организмов [2]. Поэтому поиск надежных, недо-

рогих и безопасных технологий для предупреждения массового радиоактивного загрязнения водных объектов окружающей среды и снижения негативного влияния на гидроэкосистемы, а также очистки больших объемов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) относится к актуальным задачам современности, которые имеют стратегическое значение для экологической безопасности.

Среди различных методов водоочистки наиболее перспективным и эффективным во всем мире признан сорбционный, позволяющий селективно извлекать экотоксиканты, особенно на стадии

доочистки до требуемого уровня концентраций, однако его эффективность зависит от селективности и формы сорбентов. Для извлечения радионуклидов и других токсичных компонентов предложен широкий набор природных и синтетических сорбционных материалов, методов модифицирования и технологических схем, каждый из которых имеет ограниченную область применения, преимущества и недостатки. Известно, что наиболее доступными и дешевыми материалами являются природные сорбенты (цеолиты, глины и др.) [3–5], однако они имеют относительно невысокую сорбционную емкость и селективность. Особое место в последние десятилетия занимают синтетические сорбционные неорганические материалы, особенно слоистые двойные гидроксиды (СДГ), функционализированные различными лигандами, в т.ч. комплексонами [6–8], гексацианоферрат(II)- [9, 10], цитрат-ионами [11, 12], а также их композиты на основе графена [13], которые эффективно и селективно извлекают радионуклиды урана, цезия, стронция, европия и другие токсичные ионы катионной и анионной природы при очистке больших объемов водных сред разной степени минерализации. Закрепление в матрице сорбента лигандов различной химической природы позволяет создать принципиально новые сорбенты, поскольку в реальных процессах сорбции экотоксикантов на таких материалах имеют место как ионное, так и координационное взаимодействия с возможным образованием хелатов особой устойчивости. Фиксация функционально-комплексобразующих групп в матрице за счет химических взаимодействий имеет преимущество, так как при этом достигается большая устойчивость полученных материалов к действию внешних факторов.

Лидерство среди перспективных сорбентов принадлежит композитам с уникальными магнитными свойствами, что позволяет проводить разделение жидкой и твердой фаз магнитной сепарацией [12, 14–20]. Это гарантирует экономическую и экологическую целесообразность применения таких сорбентов в процессах очистки вод, поскольку при этом существенно уменьшаются объемы шламов водоочистки и соответственно потенциальное вторичное загрязнение окружающей среды, а также повышается безопасность работы персонала, особенно в случае дезактивации ЖРО низкого и среднего

уровня активности. Интересный подход к селективному извлечению U(VI) из водных сред предложен авторами в работах [17–20], где показано, что кристаллическая фаза Fe^0 в составе наноструктурированных железооксидных сорбентов магнитного типа, получаемых дополнительным термовосстановительным синтезом, играет ключевую роль в сорбции U(VI) по принципу «восстановительного осаждения». Намагниченность насыщения для данного типа сорбентов может составлять 133–237 эме/г, что является дополнительным преимуществом при извлечении их отработанных форм из очищаемых растворов методами магнитной сепарации.

Ранее нами показано [6], что применение СДГ, интеркалированных анионами ЭДТА, для очистки природных и сточных вод от катионных и, что особенно важно, анионных карбонатных форм U(VI) является высокоэффективным. Поэтому цель данной работы – оценка эффективности извлечения Eu(III) с использованием Zn,Al-СДГ, интеркалированного анионами ЭДТА, и его магнитного композита в зависимости от физико-химических свойств водных сред. Выбор Eu(III) для исследования обусловлен как существованием токсичных и долгоживущих радиоизотопов $^{152,154}Eu$, так и тем, что он является химическим аналогом ^{241}Am ($T_{1/2} = 433$ года) – источника альфа-излучения (с течением времени он стал наиболее опасным продуктом распада ^{241}Pu после аварии на Чернобыльской АЭС) – и других трехвалентных трансурановых элементов (ТУЭ). Кроме того, Eu(III) широко применяется в промышленности и в различных областях науки, особенно при разработке новых современных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования сорбции Eu(III) проводили с образцами Zn,Al-СДГ, интеркалированного анионами ЭДТА, состава $[Zn_4Al_2(OH)_{12}](ЭДТА) \cdot 8H_2O$ (Zn,Al-ЭДТА) и его композитом с магнитными свойствами ($Fe_3O_4/Zn,Al-ЭДТА$). Идентификацию и формулы синтезированных сорбентов устанавливали на основании данных химического анализа сорбентов согласно методикам [6, 12]. Также проводили сравнение величин сорбции Eu(III) с использованием цитратной формы Zn,Al-СДГ состава $[Zn_4Al_2(OH)_{11}](Cit) \cdot 8H_2O$ (Zn,Al-Cit) для оценки вклада лигандов

межслоевого пространства СДГ, образующих с Eu(III) комплексы разной устойчивости [21, 22], в процесс комплексообразования при сорбционном извлечении Eu из водного раствора на Zn,Al-ЭДТА и Zn,Al-Cit.

Методика синтеза сорбентов. Образец Zn,Al-ЭДТА готовили согласно методике, приведенной в работе [6], путем введения (анионообменная реакция) ионов ЭДТА в суспензию кальцинированной формы Zn,Al-СДГ, полученной термообработкой при 450°C предварительно синтезированной карбонатной формы указанного сорбента.

Для получения магнитного материала Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА синтетический СДГ с межслоевыми ионами комплексона Zn,Al-ЭДТА растирали в агатовой ступке с водой в течение 20 мин. Затем взвесь переносили в колбу с 200 см³ дистиллированной воды и подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 ч вместе с колбой, содержащей 5.6 г синтетического высокодисперсного магнетита, синтез которого детально описан в работе [12], в 200 см³ H₂O в ультразвуковой ванне. После этого жидкие взвеси объединяли, перемешивали магнитным стержнем 10 мин и обрабатывали ультразвуком 30 мин. Полученный продукт отделяли от раствора с помощью центрифуги при 4500 g в течение 30 мин, отмывали 2 раза дистиллированной водой и высушивали при 60°C в течение 18 ч. Содержание Fe₃O₄ в магнитном композите составляло 18.8%.

Как показано авторами [12], ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ размещаются на поверхности Zn,Al-СДГ в результате их взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами бруситоподобных слоев указанного сорбента.

Фазовый состав полученных СДГ, интеркалированного ЭДТА, и его композита с магнитными свойствами определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 с фильтрованным кобальтовым излучением.

ИК спектры были получены с использованием спектрометра Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в области 4000–400 см⁻¹ (методика таблетирования прессованием при давлении 1700 кг/см² с KBr).

Для приготовления модельных водных растворов Eu(III) использовали его оксид – Eu₂O₃ квалификации х.ч., который предварительно растворя-

ли в соляной кислоте. Для исследования влияния макрокатионов природных вод на сорбцию Eu(III) (Na⁺, K⁺ и Ca²⁺) использовали соответствующие их соли: NaCl, KCl и CaCl₂·6H₂O квалификации х.ч., влияние природных органических веществ исследовали на примере фульвокислот (ФК), выделенных из сапропелей озерного водоема, сумма кислотных групп – 12.0 мг-экв/г. Для оценки влияния конкурирующих макрокомпонентов, типичных для природных вод, исследовали также извлечение Eu(III) из природной воды, в которую вводили 1×10⁻⁴ моль/дм³ Eu(III), что позволяло надежно определять его концентрацию после сорбции спектрофотометрическим методом. Краткая характеристика природной воды, мг/дм³: Cl⁻ ≈129, SO₄²⁻ 44, Na⁺ ≈61, общее солесодержание 1349; мг-экв/дм³: щелочность 10.7, жесткость 21.

Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях при непрерывном перемешивании на лабораторном встряхивателе АБУ-6С (орбитальный шейкер) в течение 1 ч. Объем водной фазы составлял 50 см³, навески сорбентов – 0.025–0.300 г, исходная концентрация Eu(III) в модельных растворах – 1×10⁻⁴ моль/дм³. Твердую фазу сорбента после сорбции отделяли магнитной сепарацией, а в водной определяли концентрацию Eu(III) спектрофотометрическим методом с арсеназо III при λ = 650 нм [23]. Нижний предел определения Eu(III) 5 мкг, ошибка измерений ±5%.

Необходимые значения pH исходного раствора (pH₀) создавали растворами HNO₃ и NaOH. Значения pH₀ и pH раствора после сорбции (pH_p) измеряли с помощью иономера И-160 М со стеклянным электродом. Точность измерения ±0.01 pH (20°C).

Сорбционные свойства исследуемого материала оценивали величиной сорбции (a_s), мкмоль/г, и степенью извлечения (R), %, которые рассчитывали как

$$a_s = (C_0 - C_p)V/m, R = [(C_0 - C_p)/C_0] \times 100,$$

где C₀, C_p – исходная и равновесная концентрации Eu(III) в водном растворе, мкмоль/дм³; V – объем водной фазы, дм³; m – навеска сорбента, г.

При исследовании кинетики сорбции применяли модели псевдопервого и псевдвторого порядков, предложенные авторами [24, 25]. Графическая обработка интегральных кинетических кривых при-

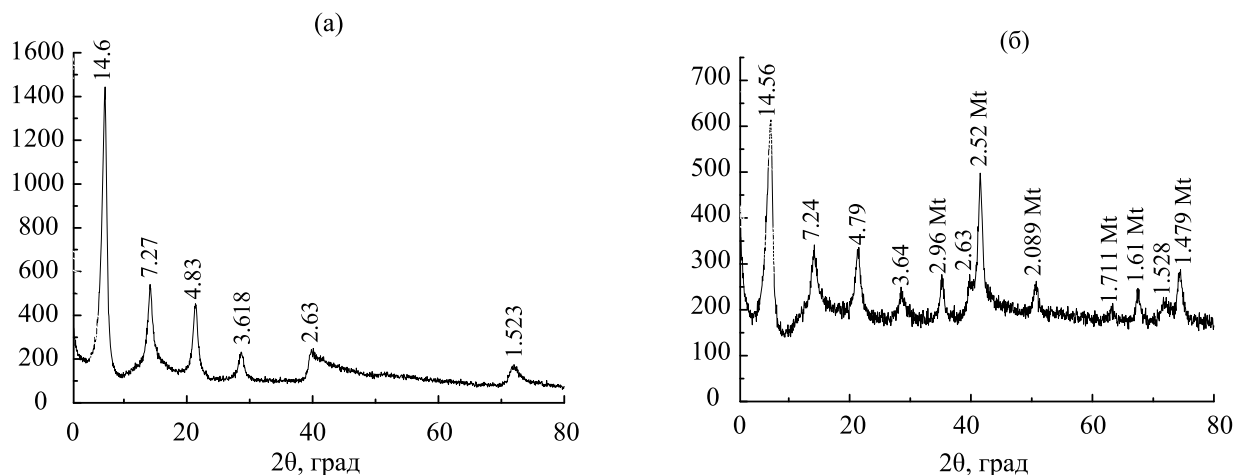


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы Zn,Al-ЭДТА (а) и Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА (б). Mt – фаза магнетита.

ведена в координатах $\lg(a_p - a_t) - t$ и $t/a_t - t$ (согласно линейным формам уравнений псевдопервого и псевдвторого порядков).

Кинетическая модель псевдопервого порядка основана на уравнении Лагергрена [24, 25]:

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

где k_1 – константа скорости реакции, мин^{-1} , t – время, мин; a_p и a_t – величины сорбции Eu(III), достигнутые при равновесии и в момент времени t , ммоль/г.

Линеаризованная форма кинетического уравнения псевдвторого порядка [18, 19]:

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

где k_2 – константа скорости реакции, $\text{мин}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$; t – время, мин; a_p и a_t – величины

сорбции Eu(III), достигнутые при равновесии и в момент времени t , ммоль/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования сорбентов. На рис. 1а, б приведены рентгенограммы полученной комплексоной формы СДГ – Zn,Al-ЭДТА (для сравнения), а также магнитного композита Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА. Установлено, что после внедрения [H₂Y]²⁻-ионов ЭДТА в межслоевое пространство синтетического гидроталькита базальные дифракционные отражения смещаются в сторону меньших углов двойного отражения из-за замещения карбонатных ионов более крупными [H₂Y]²⁻-ионами [6]. Из дифрактограммы магнитного композита видно (рис. 1б), что отсутствуют посторонние кристаллические фазы, поскольку наблюдаются только дифракционные отражения Zn,Al-СДГ с межслоевыми анионами ЭДТА и магнетита (рис. 1).

ИК-спектрометрическое исследование сорбентов. Соединения ЭДТА с различными металлами неоднократно исследовались методом ИК спектроскопии [26]. Было показано, что этот метод позволяет различать неионизированную –COOH-группу, которая существует в кислой области pH и характеризуется наличием валентных колебаний $\nu(\text{COOH})$ в области 1700–1750 см^{-1} . Поскольку синтез сорбентов Zn,Al-ЭДТА и Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА проводили в щелочной среде, то, как и следовало ожидать, в ИК спектрах полученных образцов эта полоса отсутствует (рис. 2).

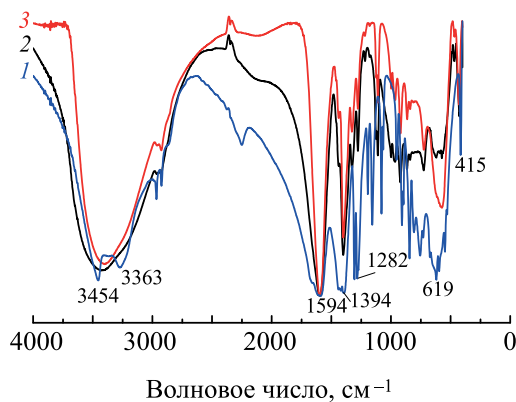


Рис. 2. ИК спектры образцов: 1 – ЭДТА, 2 – Zn,Al-ЭДТА, 3 – Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА.

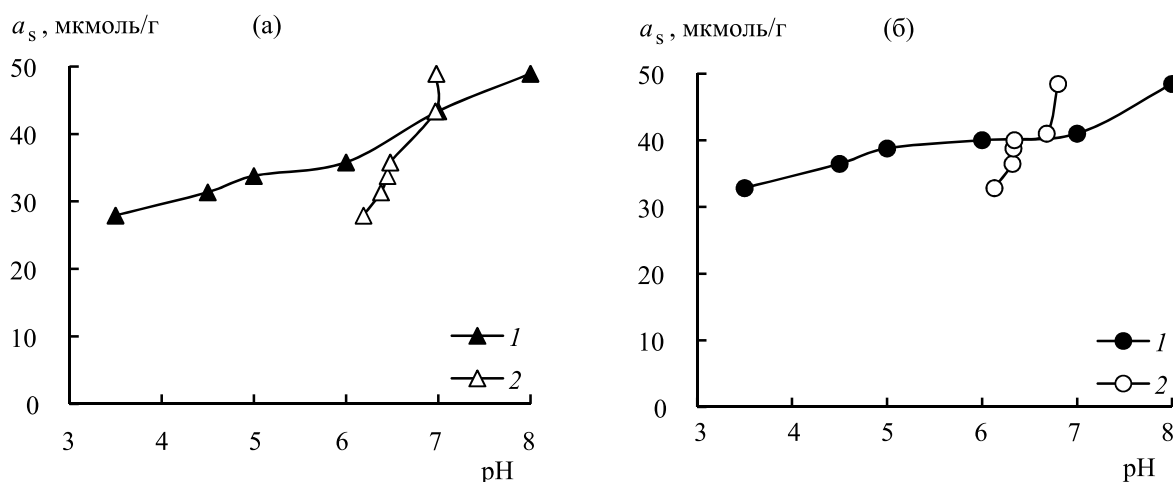


Рис. 3. Влияние pH на сорбцию Eu(III) из водных растворов исследуемыми сорбентами: (а) Zn,Al-ЭДТА, (б) Fe₃O₄/Zn, Al-ЭДТА. $C_0^{\text{Eu(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³, $V/m = 500$ см³/г, $t_{\text{сорб}} = 1$ ч. 1 – pH₀, 2 – pH_p.

Вместо этого наблюдаются две полосы поглощения в области 1570–1620 и ~ 1400 см⁻¹, которые относятся соответственно к асимметричным [$v^{\text{as}}(\text{COO}^-)$] и симметричным [$v^{\text{s}}(\text{COO}^-)$] колебаниям депротонированных карбоксилат-ионов COO⁻, что позволяет заключить о существовании в полученных материалах ионизированной формы ЭДТА. Полоса поглощения при 670 см⁻¹ относится к деформационному колебанию $\delta(\text{OCO})$. Кроме этого, в высокочастотной области наблюдается полоса поглощения валентных колебаний OH-группы молекул воды с максимумом 3400 см⁻¹. Вследствие образования водородных связей ее ширина достаточно большая и валентные колебания $\nu(\text{CH})$ наблюдаются поэтому только в виде плеча в области 2900–2950 см⁻¹. Деформационные колебания молекул воды $\delta(\text{HON})$, которые обычно расположены около 1600 см⁻¹, перекрываются более интенсивной полосой поглощения валентных колебаний COO⁻-группы. Следует отметить, что метод ИК спектроскопии не позволяет различать координированные и ионные COO⁻-группы, поскольку частоты их валентных колебаний приблизительно одинаковы.

Влияние pH водного раствора на сорбцию Eu(III). Исследовано влияние pH водного раствора на сорбцию Eu(III) на образцах Zn,Al-ЭДТА и Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА при контакте твердой и жидкой фаз ($t_{\text{сорб}}$) 1 ч. Для понимания возможного механизма сорбции Eu(III) из водных сред выбраны такие значения pH, при которых он находится в виде ио-

нов Eu³⁺ (pH ≤ 4) и частично в гидролизованном состоянии (pH ≤ 8.0), что ближе к значению pH, характерного для природных вод (рис. 3). Установлено, что с повышением pH значения a_s возрастают и Eu(III) практически полностью извлекается обоими сорбентами, что, вероятно, обусловлено преимущественно образованием прочных комплексонатных форм – Eu-ЭДТА – в межслоевом пространстве исследуемых СДГ. На рис. 4 приведены формы нахождения Eu(III) в водном растворе при разных значениях pH при эквимольном соотношении лиганда и

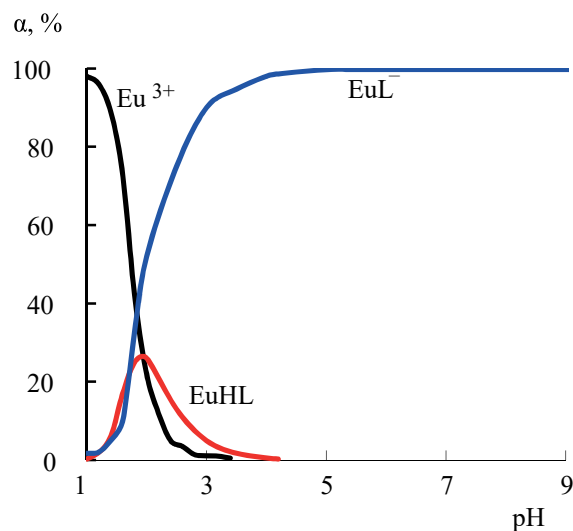


Рис. 4. Формы нахождения Eu(III) в водном растворе в присутствии ЭДТА (L) при $C_{\text{Eu(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_L = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³.

Таблица 1. Кинетические характеристики сорбции Eu(III) из водного раствора на СДГ для моделей сорбции псевдопервого и псевдвторого порядков. pH_0 4.0, $C_0^{\text{Eu(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³, $V/m = 500$ см³/г

Сорбент	Параметры модели псевдопервого порядка				Параметры модели псевдвторого порядка			
	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$a_p^{\text{эксп}}, \text{ммоль/г}$	$a_p^{\text{теор}}, \text{ммоль/г}$	R^2	$k_2, \text{мин}^{-1} \cdot \text{г} \times \text{ммоль}^{-1}$	$a_p^{\text{эксп}}, \text{ммоль/г}$	$a_p^{\text{теор}}, \text{ммоль/г}$	R^2
Zn,Al-ЭДТА	0.015	0.042	0.025	0.9849	2.57	0.042	0.044	0.9994
Fe ₃ O ₄ /Zn,Al-ЭДТА	0.018	0.044	0.026	0.9797	3.40	0.044	0.046	0.9992

иона металла. Видно, что при $\text{pH} \geq 3.5$ Eu(III) полностью связывается в комплекс с ЭДТА, гидролизные формы при $\text{pH} \geq 9$ отсутствуют, поэтому сорбция его по механизму осаждения происходить не будет.

Влияние продолжительности сорбции на извлечение Eu(III). При исследовании продолжительности сорбции Eu(III) установлено, что сорбцион-

ное равновесие достигается на Zn,Al-ЭДТА и Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА через 1 ч контакта водного раствора с твердой фазой сорбентов (рис. 5а). Проведена обработка полученных данных согласно моделям кинетики сорбции псевдопервого и псевдвторого порядков, предложенных авторами [24, 25] (рис. 5, б, в). Параметры кинетических моделей и коэффициенты

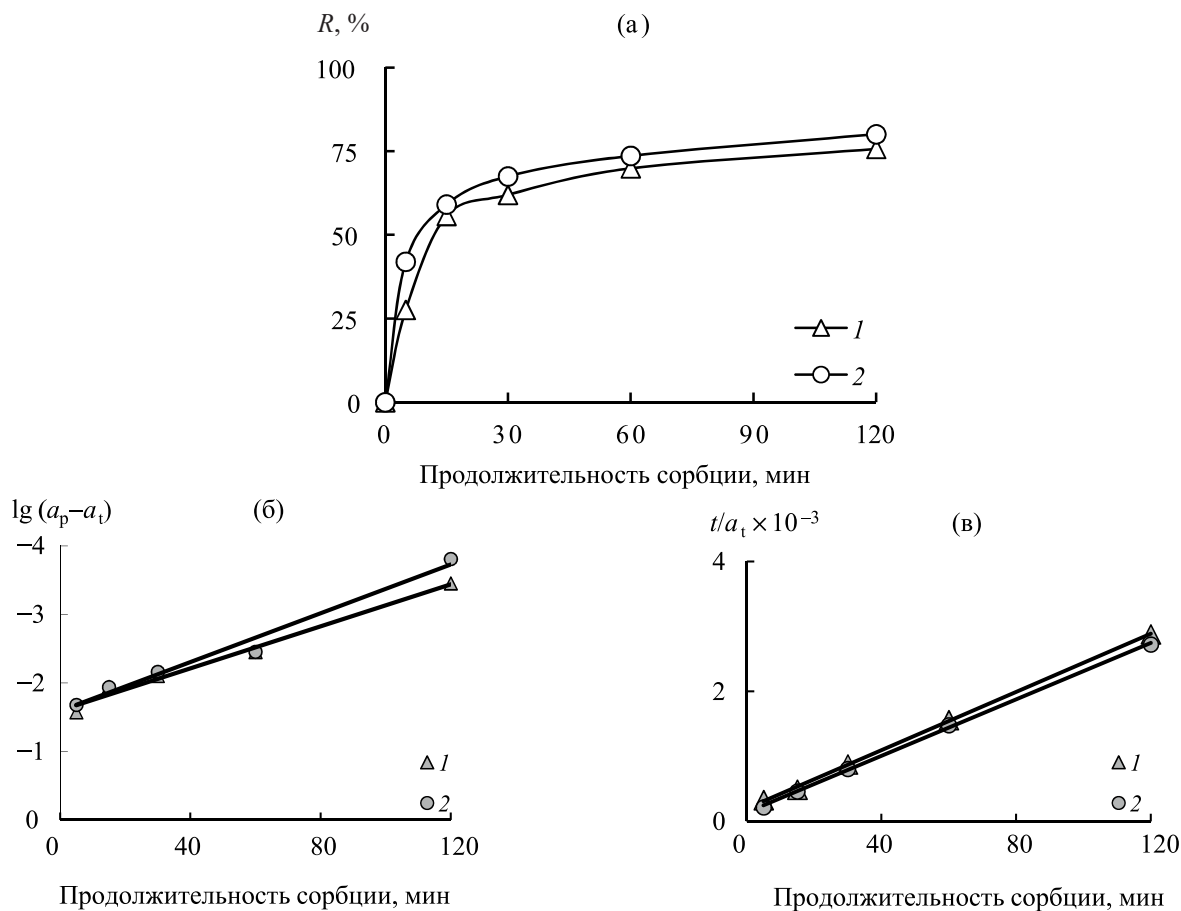


Рис. 5. Влияние продолжительности контакта твердой и жидкой фаз на извлечение Eu(III) исследуемыми сорбентами (а), а также модели кинетики псевдопервого (б) и псевдвторого порядков (в) сорбции указанными образцами Zn,Al-СДГ: 1 – Zn,Al-ЭДТА, 2 – Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА. pH_0 4.0, $C_0^{\text{Eu(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³, $V/m = 500$ см³/г.

Таблица 2. Коэффициенты уравнений сорбции Eu(III) из водных растворов на исследуемых сорбентах. pH₀ 4.0, V/m = 500 см³/г

Сорбент	По Фрейндлиху, $a_s = K_F \cdot C_p^{1/n}$			По Ленгмюру, $a_s = \frac{K_L \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$		
	K_F	1/n	R^2	K_L	a_∞ , мкмоль/г	R^2
Zn,Al-ЭДТА	15.77	0.293	0.9790	0.016	103.1	0.9981
Fe ₃ O ₄ /Zn,Al-ЭДТА	14.44	0.313	0.9770	0.011	114.9	0.9807
Zn,Al-Cit	14.02	0.027	0.9971	0.022	77.5	0.9833

линейной корреляции для данных форм СДГ представлены в табл. 1. Как видно, сорбция Eu(III) наиболее достоверно описывается моделью псевдодвотого порядка во всем диапазоне продолжительности сорбции в отличие от модели псевдопервого порядка. Это указывает на преобладающий механизм извлечения Eu(III) за счет хемосорбции. Значения равновесной адсорбции, рассчитанные теоретически на основе модели псевдодвотого порядка, хорошо согласуются с полученными экспериментально, а константы скорости реакции k_2 для Zn,Al-ЭДТА (2.57 мин⁻¹·г·ммоль⁻¹) незначительно ниже, чем для Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА (3.40 мин⁻¹·г·ммоль⁻¹). Это еще раз свидетельствует о том, что основным механизмом извлечения Eu(III) из раствора является комплексообразование в межслоевом пространстве Zn,Al-СДГ.

Изотермы сорбции Eu(III). Экспериментально получены изотермы сорбции Eu(III) на исследованных СДГ при pH 4.0 (рис. 6). Проведено их обработку в соответствии с уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра (табл. 2). Установлено, что указанные модели сорбции удовлетворительно описывают экспериментальные данные (коэффициенты корреляции ≥ 0.99). Предельные значения адсорбции (a_∞) Eu(III), рассчитанные по уравнению Ленгмюра, составляют, мкмоль/г: для Zn,Al-ЭДТА 103.1, а для Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА 114.9. Большие величины предельной адсорбции Eu(III) достигаются для композитной формы СДГ по сравнению с комплексонатной, вероятно, из-за того, что при высоких концентрациях ионов европия отсутствуют свободные функциональные группы лиганда в межслоевом пространстве и происходит связывание его дополнительными активными сорбционными центрами

– ферринольными группами магнетита, фиксирующимися на бруситоподобных слоях СДГ.

Кроме того, для сравнения приведена изотерма сорбции на цитратной форме СДГ – Zn,Al-Cit. Видно, что величины сорбции на этом сорбенте ($a_\infty = 77.5$ мкмоль/г) ниже, чем для Zn,Al-ЭДТА и Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА, что полностью коррелирует с устойчивостью соответствующих хелатных соединений Eu(III) в растворе: константы устойчивости Eu(III) с цитрат-ионами и ЭДТА-ионами составляют $\lg\beta(\text{EuCit}) = 10.18$ и $\lg\beta(\text{EuЭДТА}) = 17.35$, $\lg\beta(\text{EuHЭДТА}) = 20.0$ [21, 22].

Влияние макрокомпонентов природных вод и дозы сорбентов на извлечение Eu(III). Типичными компонентами природных вод являются катионы Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ и органические соединения природного происхождения – ФК, ока-

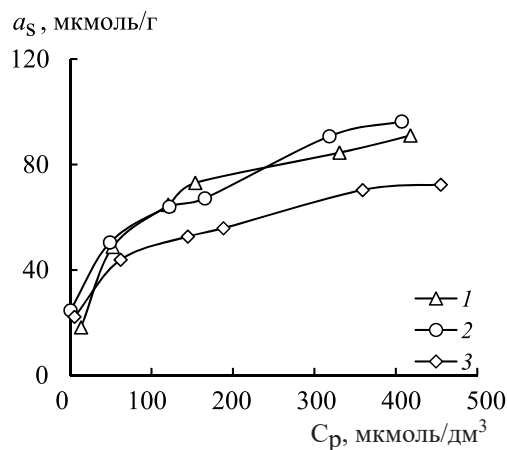
**Рис. 6.** Изотермы сорбции Eu(III) из водных растворов (pH₀ 4.0, V/m = 500 см³/г) исследуемыми сорбентами: 1 – Zn,Al-ЭДТА, 2 – Fe₃O₄/Zn,Al-ЭДТА, 3 – Zn,Al-Cit.

Таблица 3. Влияние концентрации Ca^{2+} и ФК на сорбцию $\text{Eu}(\text{III})$ исследуемыми сорбентами. $C_0^{\text{Eu}(\text{III})} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³, pH_0 6.0, $V/m = 500$ см³/г

Реагент	C, мг/дм ³	$R^{\text{Eu}(\text{III})}$, %	
		Zn,Al-ЭДТА	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-ЭДТА}$
Ca^{2+}	0	79.1	83.1
	25	77.6	81.9
	50	75.9	79.7
	100	73.8	73.3
	200	64.8	68.2
ФК	0	79.1	83.1
	25	81.3	84.3
	50	85.4	86.4
	100	87.3	87.1
	200	91.2	90.3

зывающие значительное негативное влияние на сорбционное извлечение радионуклидов-комплексообразователей из водных сред вследствие конкурентной сорбции или связывания в несорбируемые анионные комплексы с природными гумусовыми кислотами. Поэтому для оценки селективности комплексонатной формы СДГ и его магнитного композита по отношению к $\text{Eu}(\text{III})$ исследовано влияние концентрации ионов кальция (как двухзарядного катиона, поскольку однозарядные – Na^+ , K^+ – будут значительно меньше влиять на извлечение высокозарядных катионов) и ФК, как комплексообразующих лигандов, типичных для природных поверхностных вод (табл. 3). Установлено, что указанные сорбенты являются высокоселективными к $\text{Eu}(\text{III})$: ионы Ca^{2+} в широком диапазоне концентраций (до 200 мг/дм³) несущественно снижают величины сорбции $\text{Eu}(\text{III})$ на указанных материалах. В присутствии ФК [максимальное образование хелатных соединений $\text{Eu}(\text{III})$ с ФК происходит в области pH 7.5–9.0] на образцах Zn,Al-ЭДТА и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-ЭДТА}$ не наблюдается снижения величин сорбции $\text{Eu}(\text{III})$, а наоборот, происходит их увеличение, что обусловлено, по-видимому, образованием более прочных разнолигандных комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ с ФК и ЭДТА в межслоевом пространстве СДГ по сравнению с ЭДТА [5]. Кроме того, при использовании $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-ЭДТА}$, очевидно, также происходит связывание ФК с ионами железа магнетита, а также образование на поверхности бруситоподобных слоев магнитного композита разнолигандных комплек-

Таблица 4. Влияние дозы исследуемых сорбентов на эффективность извлечения $\text{Eu}(\text{III})$ из природной воды

Сорбент	Доза сорбента, г/дм ³	$R^{\text{Eu}(\text{III})}$, %
Zn,Al-ЭДТА	1	15.1
	3	29.5
	6	53.6
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-ЭДТА}$	1	14.1
	3	37.6
	6	65.1

сов $\text{Eu}(\text{III})$ с ферринольными группами указанного сорбента и ФК – [СДГ-Fe-O]-Eu-ФК.

Исследовано влияние дозы сорбентов на извлечение $\text{Eu}(\text{III})$ из природной воды, в которую вводили его дополнительно [$C_0^{\text{Eu}(\text{III})} = 1 \times 10^{-4}$ ммоль/дм³] и подкисляли до pH 4.0 для предотвращения гидролиза указанного элемента (табл. 4). Видно, что с увеличением дозы сорбентов от 1 до 6 г/дм³ степень извлечения $\text{Eu}(\text{III})$ из указанной водной среды возрастает. Наиболее эффективным является магнитный композит с ЭДТА-ионами в межслоевом пространстве, что свидетельствует о поглощении $\text{Eu}(\text{III})$ как за счет образования внешнесферных комплексов с ферринольными группами на поверхности бруситоподобных слоев, так и хелатных соединений Eu-ЭДТА в межслоевом пространстве данного сорбционного материала. Установлено, что при дозе сорбента 6 г/дм³ степень очистки природной воды от $\text{Eu}(\text{III})$ составляет 53.6% для Zn,Al-ЭДТА и 65.1% для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-ЭДТА}$.

Таким образом, исследуемый СДГ, интеркалированный ЭДТА-ионами, и его магнитный композит являются перспективными для очистки (доочистки) природных водных сред и ЖРО от $\text{Eu}(\text{III})$ и других трехвалентных ТУЭ. Показано, что такие сорбционные материалы, особенно с магнитными свойствами, являются достаточно эффективными для сорбционного извлечения из больших объемов гумусосодержащих водных сред $\text{Eu}(\text{III})$, макрокатионы природных вод (показано на примере Ca^{2+}) практически не уменьшают степень его извлечения, а ФК способствуют повышению эффективности очистки воды.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu K., Lu S., Gao Y., Zhang R., Tan X., Chen C. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 396. P. 1726.
2. WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva (Switzerland): World Health Organization, 2011. 564 p.
3. Кожевникова Н.М. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2017. Т. 25, № 3. С. 285.
4. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2016. Т. 16, № 3. С. 313.
5. Pshinko G., Spasenova L., Kornilovich B. // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2004. Vol. 22. N 8. P. 629.
6. Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Puzyrnaya L.N., Goncharuk V.V. // *Radiochemistry.* 2011. Vol. 53, N 3. P. 303.
7. Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Kobets S.A. // *J. Water Chem. Technol.* 2013. Vol. 3, N 3. P. 104.
8. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. // *Mater. Chem. Phys.* 2016. Vol. 177. P. 8.
9. Kulyukhin S.A., Krasavina E.P., Rumer I.A. // *Radiochemistry.* 2015. Vol. 57. N 1. P. 69.
10. Пишико Г.Н., Пузырная Л.Н., Кобец С.А., Федорова В.М., Косоруков А.А., Демченко В.Я. // *Радиохимия.* 2015. Т. 57, № 3. С. 221.
11. Zhang X., Ji L., Wang J., Li R., Liu Q., Zhang M., Liu L. // *Colloids Surf. A.* 2012. Vol. 414. P. 220.
12. Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N., Yatsik B.P., Zub V.Ya., Kosorukov A.A. // *Radiochemistry.* 2020. Vol. 62, N 1. P. 50.
13. Chang K., Sun Y., Ye F. et al. // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 325. P. 665.
14. Shou J., Jiang C., Wanga F. et al. // *J. Mol. Liq.* 2015. Vol. 207. P. 216.
15. Koilraj P., Sasaki K. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4. N 1. P. 984.
16. Zhang X., Wang J., Li R., Dai Q., Gao R., Liu Q., Zhang M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52. P. 10152.
17. Папунов Е.К., Ткаченко И.А., Майоров В.Ю., Печников В.С., Федоретс А.Н., Портнягин А.С., Дран'ков А.Н., Буравлев И.Ю., Гришин А.В., Тананаев И.Г., Авраменко В.А. // *Radiochemistry.* 2019. Vol. 61. N 1. P. 28.
18. Gu B., Liang L., Dickey M.J., Yin X., Dai S. // *Environ. Sci. Technol.* 1998. Vol. 32. P. 3366.
19. Li X.Q., Elliot D.W., Zhang W.X. // *Crit. Rev. Solid State.* 2006. Vol. 31. P. 111.
20. Папынов Е.К., Драньков А.Н., Ткаченко И.А., Буравлев И.Ю., Майоров В.Ю., Меркулов Е.Б., Федорец А.Н., Огнев А.В., Самардак А.С., Дренин А.С., Тананаев И.Г. // *ЖНХ.* 2020. Т. 65, № 6. С. 748.
21. Mathur J.N., Cernochova K., Choppin G.R. // *Inorg Chim Acta.* 2007. Vol. 360. P. 1785.
22. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
23. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 360 с.
24. Ho Y.S., McKay G. // *Water Res.* 2000. Vol. 34. N 3. P. 735.
25. Ho Y.S., McKay G. // *Process Biochem.* 1999. Vol. 34. N 4. P. 451.
26. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* New Jersey: Wiley, 2009. 432 p.

МЕТОД МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВЕРМИКУЛИТА ФЕРРОЦИАНИДОМ МЕДИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ^{137}Cs ИЗ ЖИДКИХ СОЛЕВЫХ СРЕД

© 2021 г. Н. П. Шапкин^{а,*}, И. Г. Хальченко^а, А. И. Мацкевич^а, И. Г. Тананаев^{а,б,в}

^а Дальневосточный федеральный университет, 690091, Владивосток, ул. Суханова, д. 8

^б Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,

119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

^в Озерский технологический институт НИЯУ МИФИ,

456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48

*e-mail: npshapkin@gmail.com

Получена 21.11.2019, после доработки 14.01.2020, принята к публикации 21.01.2020

Получены композитные материалы на основе вермикулита, модифицированного ферроцианидом меди с последующей обработкой хитозаном. Предварительно вермикулит обрабатывали соляной кислотой, затем целлюлозой с последующим осаждением всех солей, перешедших в раствор при помощи аммиака. Далее образец модифицировали ферроцианидом меди с последующим нанесением хитозана. Состав и свойства образцов вермикулита исследованы с помощью энергодисперсионного метода анализа, ИК спектроскопии, позитронно-аннигиляционной спектроскопии (ПАС), дифрактометрии, а также с помощью адсорбции азота при низкой температуре и адсорбции метиленового синего. Найдены удельная поверхность и внутренний объем образцов, которые измельчали в соответствии со стадией модификации. На основании данных ПАС рассчитаны удельные объемы аннигиляций позитрона и позитрония, которые коррелировали с данными низкотемпературной адсорбции азота. На модельных растворах исследованы сорбционные свойства модифицированных вермикулитов по отношению к ^{137}Cs в солевых растворах. На основании изотерм сорбции рассчитана предельная сорбционная емкость материалов. Для образцов, модифицированных ферроцианидом меди и хитозаном, она достигает 280 и 660 мг/г соответственно.

Ключевые слова: вермикулит, ферроцианид меди, хитозан, радионуклиды цезия, сорбция.

DOI: 10.31857/S0033831121030096

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционное извлечение ^{137}Cs из технологических отходов и загрязненных природных вод является важнейшей радиоэкологической и технологической задачей [1, 2]. Для ее решения используют как природные материалы – цеолит (K_p до 5×10^3 мл/г) [3], клиноптилолит, морденит и шабазит (K_p до 0.52×10^3 мл/г) [3, 4], так и модифицированные сорбенты на их основе, содержащие ферроцианиды металлов $\text{KNi}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (K_p до 72×10^3 мл/г) [5], $\text{Ti}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (K_p до 0.6×10^3 мл/г)

[6, 7], $\text{Sn}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (K_p до 0.3×10^3 мл/г) [6] или органические реагенты, например, бис-2,3-нафто-краун-6 на шабазите (K_p до 27.7×10^3 мл/г) [4]. Из солесодержащих растворов и морской воды для концентрирования ^{137}Cs используют также органические иониты, например, резорцинформальдегидную смолу (K_p до 5×10^3 мл/г) [8].

Анализ литературных данных по выбору сорбционных материалов для извлечения ^{137}Cs из водных сред указывает на перспективу использования таких эффективных и дешевых материалов, как цеолиты и сорбенты на их основе [9–11]. Положи-

тельными факторами при их использовании является высокая ионообменная емкость (до 3.7 мгэкв/г) и возможность надежного перевода извлеченных радионуклидов в твердую недиспергируемую форму путем прокаливании сорбента. Полученная таким образом керамическая матрица обеспечивает надежную иммобилизацию опасного радионуклида с последующим возможным захоронением.

Не меньший интерес вызывает использование для концентрирования ^{137}Cs сорбентов, которые в отличие от цеолитов обладают слоистой структурой. В качестве примера приводят фосфат олова(IV) $\text{Sn}(\text{NH}_4\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или $\beta\text{-Sn-P-NH}_4$, в протонной форме $\beta\text{-Sn-P-H}$) [12, 13], который легко интеркалируется алкиламинами от C_4NH_2 до C_{10}NH_2 с изменением межслоевого расстояния (d_{100}) от 20.3 до 32.6 Å соответственно. Данный сорбент обладает высокими величинами ионообменной емкости по ^{137}Cs – до 200 мг/г. Основным же положительным фактором при использовании данных сорбентов является их высокая эффективность (K_p до 200×10^3 мл/г) [4, 12, 14, 15].

В настоящей работе нами синтезирован и изучен сорбент нового поколения, сочетающий перечисленные выше преимущества известных сорбционных материалов: природный слоистый алюмосиликат – вермикулит, модифицированный ферроцианидом меди либо хитозаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала был взят природный вермикулит Ковдорского месторождения, имеющий следующий вещественный состав, %: SiO_2 42.73, Al_2O_3 11.78, MgO 29.47, Fe_2O_3 8.72, CaO 5.75, TiO_2 0.85, K_2O 0.14. Вермикулит обладает слоистой структурой (рис. 1), межплоскостное расстояние которого равно 14.3 Å.

Используемые HCl , NH_4OH , CsCl , NaNO_3 , CuCl_2 (производства фирмы «Реахим») имели квалификацию ч.д.а.

Природный полисахарид хитозан имеет молекулярную массу не более 200000 Да, содержание в нем углеводов составляет 41.8, азота – 7.5, воды – 8.8%; степень дезацетилирования равна 84.0%; вязкость его 1%-ного раствора в 2%-ной

CH_3COOH равна 88.0 ммг/с проверить размерность. Брутто-формула природного полисахарида $(\text{C}_6\text{O}_4\text{H}_7\text{NH}_2)_n$.

Дифрактограммы регистрировали на приборе Advance-D8 (Bruker), используя CuK_α -излучение в диапазоне углов $2^\circ < 2\theta < 90^\circ$ в режиме сканирования по точкам.

ИК спектры образцов сорбентов записывали на спектрометре Spectrum-1000 (Perkin Elmer), используя таблетки из KBr.

Количественный элементный анализ образцов проводили с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800-HS. Элементный состав поверхности образцов определяли с использованием сканирующего (растрового) электронного микроскопа Hitachi TM 3000 (Япония), включающего блок энергодисперсионного микроанализа Bruker. Ускоряющее напряжение ионной пушки 15 кВ для обратно-рассеянных (отраженных) электронов; пространственное разрешение при сканировании ионным пучком 50 нм.

Сорбцию красителя (метиленового голубого) проводили при 25°C из водного 0.1%-ного раствора; оптическую плотность растворов до и после сорбции определяли на спектрометре Uniko (концентрация красителя 1 г/л, объем раствора красителя от 100 до 500 мл). Анализ поверхности образцом методом физической адсорбции азота осуществляли на анализаторе ASAP 2020 MP (Micrometrics GmbH). Размер пор и их объем определяли с помощью ртутного поромера Autopore-4 методом БЭТ по изотерме адсорбции. Средний размер частиц рассчитывали по формуле $d = 6/(\rho S_{уд})$, где ρ – плотность материала, $S_{уд}$ – удельная поверхность. Плотность образцов определяли пикнометрически в гексане.

Времена жизни и интенсивности аннигиляций позитронов измеряли на спектрометре быстро-быстрых задержанных совпадений при помощи сцинтилляционных пластических детекторов размером 25×15 мм и ФЭУ-87 на базе анализатора Nokia LP 4840. Временное разрешение спектрометра $2\tau_0$ составляет 270 пс для источника ^{60}Co при 30%-ной ширине энергетического «окна». Для измерения времен жизни позитронов в исследуемых объектах использовался циклотронный источник ^{44}Ti с активностью 10–15 мкКи. Обработку временных спектров проводили с помощью программы PALEIT.

Для нахождения концентрации дефектов и связанного с ними свободного объема (V_f) применимо уравнение:

$$V_f(e^+, ps) = \frac{V(e^+, ps)R^2(e^+, ps)}{3D}, \quad (1)$$

где $V(e^+, ps)$ – объемы «ловушек» e^+ и ps , \AA^3 , R (м, ps) – радиусы «ловушек» e^+ и ps , \AA^3 , D – диаметр e^+ и ps , \AA^3 .

С помощью уравнения (1) можно рассчитать долю объема образцов, приходящую на свободный объем и объем матрицы (\AA^3):

$$V_{\text{ул.}} = \frac{V_{ps, e^+}}{(V_{ps} + V_{e^+}) \cdot N_{ps, e^+}}. \quad (2)$$

Морфологию поверхности изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi TM 3000 (Япония).

Общий метод модифицирования вермикулита целлюлозой: 100 г вещества (образец № 1) перемешивали в 200 мл 12%-ной HCl. В раствор вводили 10 г бумажной целлюлозы и диспергировали кавитатором при частоте 100 Гц в течение 2 ч. Суспензию осаждали аммиачным раствором до нейтральной реакции с последующим фильтрованием и высушиванием с последующим прогревом при 500–600°C (образец № 2).

Модифицирование вермикулита ферроцианидом меди проводили в 2 стадии: на первой стадии об-

разец № 2 обрабатывали насыщенным раствором CuCl_2 , промывали до полного удаления хлорид-иона (тест с ионами серебра); на второй стадии полученную суспензию обрабатывали насыщенным раствором ферроцианида калия. Суспензию промывали на фильтре, сушили до постоянной массы (образец № 3).

Модифицирование образца № 3 1.5%-ным раствором хитозана в 2%-ной CH_3COOH проводили в химическом стакане при интенсивном перемешивании. Для полного осаждения хитозана на поверхности композита после 30 мин перемешивания смесь подщелачивали раствором аммиака до pH 8–9. Затем суспензию отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы при 70°C в течении 4 ч (образец № 4).

Оценку сорбционных свойств вермикулита разной модификации проводили с использованием модельных растворов, имеющих следующий состав: 1.0 моль/л по NaCl; щелочной раствор 1.25 моль/л по NaNO_3 и 0.75 моль/л по NaOH. Сорбционную емкость ферроцианидных сорбентов оценивали по изотермам сорбции, которые получали, приводя в контакт образцы с серией модельных растворов, содержащих заданное количество стабильного изотопа ^{133}Cs , при непрерывном перемешивании. Соотношение $m/V = 0.001$ г/мл, масса навески сорбента 0.05 г, зернение 0.1–0.2 мм. После окончания перемешивания, в растворах, отделенных от силиката фильтрованием, определяли равновесную концентрацию Cs. Эффективность сорбции ^{137}Cs рассчитывали по уравнению (3)

$$\text{Степень сорбции } \% = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100. \quad (3)$$

Коэффициент распределения ^{137}Cs рассчитывали по формуле

$$K_p = \frac{A_0 - A_1}{A_1} \times \frac{V}{m}, \quad (4)$$

где A_0 – исходная активность раствора, Бк/л; A_1 – равновесная активность раствора, Бк/л; V – объем раствора, мл; m – масса навески, г.

Предельную сорбцию рассчитывали по стандартному уравнению Ленгмюра, используя программу SigmaPlot.

Кинетические характеристики ионообменного процесса оценивали с использованием модельного

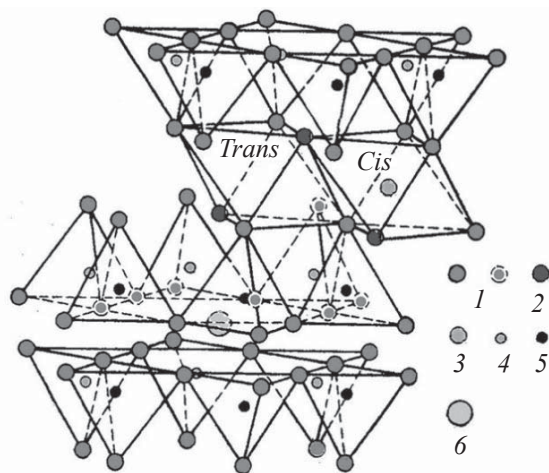


Рис. 1. Структура природного вермикулита. 1 – атомы O тетраэдров, 2 – группы OH октаэдрических сеток, 3 – Al, 4 – Si в ближних и дальних (пустой) тетраэдрах. 5 – Fe, 6 – Mg/Ca.

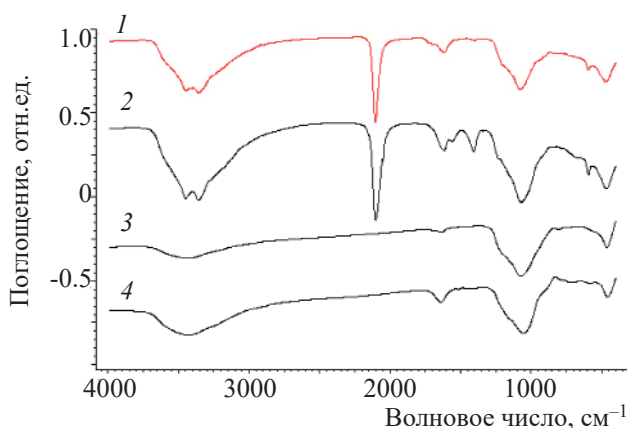


Рис. 2. ИК спектры образцов: 1 – № 1, 2 – № 2, 3 – № 3, 4 – № 4.

раствора, меченного радионуклидом ^{137}Cs (500–1000 Бк/мл). Ферроцианидные сорбенты приводили в контакт с модельным раствором при непрерывном перемешивании на орбитальном шейкере с амплитудой 10 мм и скоростью вращения 120 об/мин, $m/V = 0.001$ г/мл. Через определенные промежутки времени отбирали аликвоты раствора и определяли остаточную активность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показано, что введение целлюлозы улучшает сорбционные характеристики исходного вермикулита за счет появления новых слоев в структуре модифицированного материала, а кислотная его обработка увеличивает удельную поверхность в десятки раз [16, 17].

Первичную модификацию природного вермикулита (образец № 1) проводили 12%-ной HCl, целлюлозой с последующим осаждением 15%-ным NH_4OH . Был получен нейтральный сорбент № 2 с количественным выходом.

Сорбент № 2 обрабатывали раствором CuCl_2 и ферроцианидом калия, получали сорбент № 3.

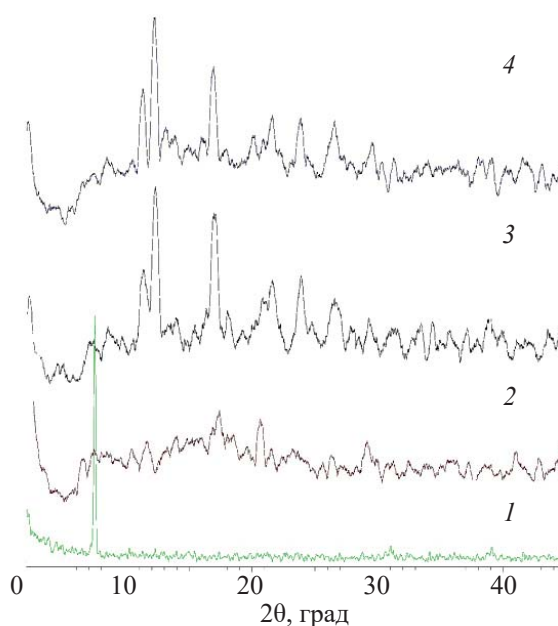


Рис. 3. Дифрактограммы: 1 – природный вермикулит, 2 – сорбент № 2, 3 – сорбент № 3, 4 – сорбент № 4.

Сорбент № 3 с ферроцианидом меди обрабатывали 1.5% раствором хитозана в 2% уксусной кислоте и получали сорбент № 4. Данные элементного анализа полученных сорбентов приведены в табл. 1.

После обработки ферроцианидом общее содержание углерода возрастает на 5.3%, что соответствует комплексному соединению $\text{Cu}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$, где $x = 1.5$, $y = 1.0$, в количестве 0.19 ммоль/г. После обработки хитозаном содержание углерода возрастает на 3.3%, что отвечает содержанию в продукте $\text{C}_6\text{O}_4\text{H}_7\text{NH}_2 + \text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при количестве хитозана, также равном 0.19 ммоль/г. Образование комплекса подтверждается данными ИК спектроскопии и дифрактометрии (рис. 2).

На ИК спектрах всех образцов (рис. 2, 1–4) наблюдаются полосы, отвечающие валентным колебаниям связи Si–O–Si в области 1000–1100 cm^{-1} , деформационные колебания связи Si–O в области

Таблица 1. Данные вещественного анализа исходных и модифицированных сорбентов

Номер образца	Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	C	CuO
1	Природный вермикулит	42.73	11.78	8.72	0.14	29.47	–	–
2	Сорбент № 1 + HCl + целлюлоза + NH ₃	56.9	5.18	8.34	0.36	26.0	1.8	–
3	Сорбент № 2 + Cu _x [Fe(CN) ₆] _y	48.5	10.1	7.91	0.85	22.7	7.1	4.5
4	Сорбент № 3 + хитозан	45.3	9.2	5.8	0.64	22.3	10.4	4.0

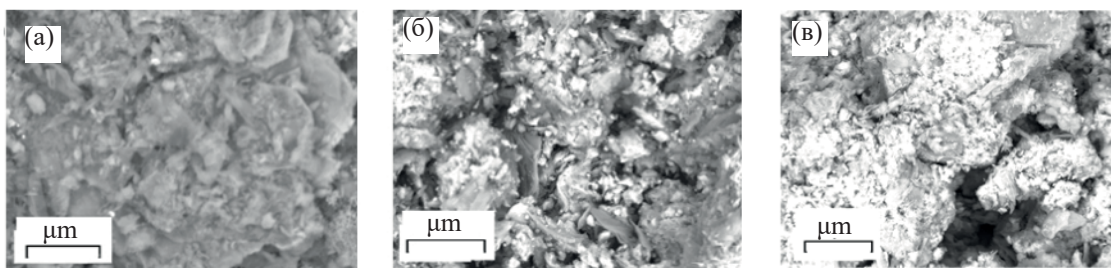


Рис. 4. Растровая электронная микроскопия. Образец: (а) № 2, (б) № 3, (в) № 4.

400–480 см^{-1} , широкие полосы поглощения в области 3387–3450 см^{-1} указывают на наличие валентных колебаний связей Н–О– в составе силанольных групп или ассоциированных молекул воды. Деформационные колебания связей Н–О проявляются в области 1600–1650 см^{-1} . На ИК спектрах образцов 3 и 4 (рис. 2, 3, 4) наблюдаются полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в области 2102–2014 см^{-1} и деформационным колебаниям связей $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$ в области 592–589 см^{-1} .

На ИК спектре образца 4, модифицированного хитозаном (рис. 2, 4), появляются полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связи $\text{N}-\text{H}$ в области 3276 см^{-1} , также наблюдаются полосы при 1405 (колебания связи $\text{C}-\text{N}$) и 1560 см^{-1} (деформационные колебания связи $\text{N}-\text{H}$ в полисахариде).

На дифрактограмме образца № 1 (рис. 3, 1) наблюдаются четкие отражения, отвечающие структуре природного вермикулита. При обработке кислотой с последующим осаждением (образец 2), на дифрактограмме (рис. 3, 3) наблюдаются два раз-

личных гало, которые отвечают межплоскостному расстоянию и внутрицепному фрагменту $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ соответственно.

Наличие размытых гало свидетельствует о значительном разрушении структуры природного вермикулита. При модификации ферроцианидом меди происходит разрушение первичной слоистой структуры на поверхности вермикулита с образованием хлопьевидных наслоений (эксфолиация) и наблюдается отражение для ферроцианида (рис. 3, 3), при нанесении хитозана (рис. 3, 4) картина остается такой же.

По формуле Шеррера были рассчитаны размеры (D) областей когерентного рассеивания ($V_{\text{ОКР}}$) для всех образцов (табл. 2)

$$D = \frac{0.89\lambda}{\cos Q \times \text{FWHM}}, \quad (5)$$

где λ – длина волны излучения, нм; $\cos Q$ – угол рассеяния, \AA ; FWHM – ширина на полувысоте, рад.

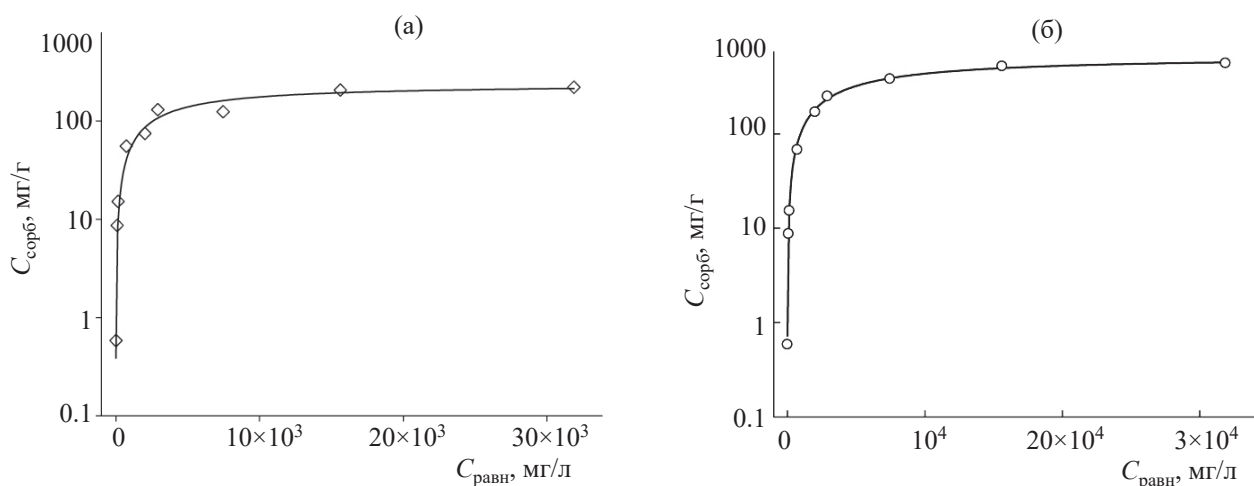


Рис. 5. Изотерма сорбции: (а) образец № 3, (б) образец № 4.

Таблица 2. Физико-химические характеристики сорбентов №№ 1–4, рассчитанные из данных ПАС. [$L(D)$ (Å) – размер области когерентного рассеяния в композите]

Номер образца	$L(D)$, Å	Площадь сечения ОКР S , Å ²	Объем ОКР, Å ³
1	1785.0	143.0	255055.0
2	55.8	24.9	1389.0
3	14.5	189.0	2741.0
4	29.7	293.0	8702.0

Также были рассчитаны площади поперечного сечения (S) по уравнению Миллера–Бойера [18] (табл. 2).

Из полученных данных рассчитывали объем области когерентного рассеяния

$$\text{ОКР} = L(D)S. \quad (6)$$

Согласно полученным данным, природный вермикулит представляет собой микрокристаллит, средний размер которого равен 0,18 мкм. Это предположение подтверждается данными работы [19]. В то же время модифицированные образцы имеют средний размер ОКР (равный размеру кристаллита) от 3 до 8 мкм.

Таким образом, при воздействии кислоты резко уменьшается размер и объем области когерентного рассеивания, это объясняется эксфолиацией слоистого силиката (сорбент № 2). При этом наблюда-

ется закономерность, когда с увеличением объема и кристалличности модификатора увеличивается объем ОКР и площадь поперечного сечения ОКР с появлением новой фазы на поверхности сорбента (сорбент № 3). Для установления химической природы поверхности сорбентов и их морфологии образцы 2–4 исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 4, а, б, в; табл. 3).

На поверхности образца № 2 наблюдаются частично обугленные волокна целлюлозы. Эти частицы равномерно покрыты ферроцианидом меди на поверхности образца № 3. На поверхности образца № 4 наблюдается увеличенное содержание углерода, азота, что связано с появлением полимерной пленки хитозана. Однако соотношение атомов углерода к атомам кремния изменяется: № 2 – 45.8, № 3 – 13.6, № 4 – 72.6. Таким образом, на стадии обработки ферроцианидом меди, несмотря на увеличение числа атомов углерода в виде цианид-иона, эти соотношения резко уменьшаются. Это свидетельствует о том, что ферроцианид меди равномерно распределяется по всему объему зерна вермикулита, уменьшая внутренний удельный объем (табл. 4). В то же время при обработке хитозаном образуется пленка, преимущественно на поверхности, снижая тем самым содержание на поверхности других элементов и увеличивая внутренний удель-

Таблица 3. Результаты определения элементного состава сорбентов № 2–4 методом ЭДС при растровой электронной микроскопии

Номер сорбента	Содержание, %								
	Fe	Al	Mg	Si	$C_{\text{внутр}}$	$C_{\text{пов-ти}}$	Fe/C	Al/Fe	Mg/Al
2	0.02	0.17	0.12	0.39	1.78	17.86	0.7	7.2	0.74
3	0.06	0.25	0.14	0.87	7.09	11.76	0.5	4.11	0.56
4	0.05	0.11	0.08	0.31	10.47	22.5	0.3	2.2	0.75

Таблица 4. Физико-химические характеристики сорбентов № 1–4, рассчитанные из данных ПАС, БЭТ, изотермы сорбции ($S_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности; $d_{\text{пор}}$ – диаметр пор; $V_{\text{уд}}$ – удельный внутренний объем; V_{ps^+} – удельный объем аннигиляции позитрона; V_{e^+} – удельный объем ловушки матрицы; $G_{\text{max}}Cs$ – полная кинетическая сорбционная емкость).

Номер сорбента	$S_{\text{уд}}$, м ² /г (БЭТ)	$V_{\text{уд}}$, см ³ /г (БЭТ)	$d_{\text{пор}}$, нм (БЭТ)	V_{ps^+} , Å ³ (ПАС)	V_{e^+} , Å ³ (ПАС)	Адсорбция, мг/г (БЭТ)	$G_{\text{max}}Cs$, мг/г
1	8.6	0.013	8.0	292.5	265.6	3.6	0.1
2	225.0	0.225	4–4.8	314.0	243.0	120.1	12.0
3	161.5	0.148	3–4.0	459.3	468.6	105.0	247.0
4	76.9	0.330	5–11.0	1318.6	1230.0	115.0	669.0

Таблица 5. Сорбция ^{137}Cs на сорбентах № 1–4 в статических условиях

Параметр	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Раствор NaCl (0.1 моль/л)				
Степень сорбции, %	61.4	65.6	99.7	99.8
K_p , мл/г	1.6×10^3	1.9×10^3	3.9×10^5	5.8×10^5
Щелочной раствор ^a				
Степень сорбции, %	12.4	23.4	98.4	99.7
K_p , мл/г	1.1×10^3	0.3×10^3	6.4×10^3	3.4×10^3

^a 1.25 моль/л NaNO_3 + 0.75 моль/л NaOH .

ный объем (табл. 4). Первый образец исключается из этой зависимости, так как он является кристаллическим.

Определение адсорбционных характеристик при низкотемпературной адсорбции азота (табл. 4) показало, что происходит увеличение удельного внутреннего объема сорбентов в ряду № 2 < № 4 < № 3. В то же время уменьшение удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$, м²/г) согласуется с уменьшением числа аннигиляций (или активных адсорбционных центров) позитрона и позитрония (табл. 4).

Была изучена адсорбция ^{137}Cs при различной концентрации иона натрия (табл. 5). Показано значительное отличие коэффициентов распределения для образцов 1 и 2 от таковых для образцов 3 и 4, что связано с наличием сорбционной фазы – ферроцианида меди. Осажденный на поверхности композитного материала хитозан (образец 4) препятствует растворению ферроцианида меди и частичной десорбции ^{137}Cs в раствор.

При исследовании сорбции цезия в статических условиях были получены изотермы (рис. 5), на основе которых была вычислена максимальная величина адсорбции цезия, для образца № 4 равная 669 мг/г, что в 2.3 раза выше, чем полученная для образца № 3.

В образце сорбента № 4 концентрации ионов цезия достигает 67% (табл. 5) по отношению к массе навески, при этом предельное значение сорбционной емкости сорбента № 4 равно 5.0 ммоль/г.

Таким образом, модифицирование слоистого силиката вермикулита ферроцианидом меди позволя-

ет получить эффективный сорбент для извлечения ^{137}Cs из водных стоков, загрязненных радиоактивным Cs. При этом распределение ферроцианидной фазы происходит во всем объеме сорбента, это подтверждается прямой зависимостью объема ловушки матрицы ($V_{\text{е+}}$, Å³) от объема когерентного рассеяния ($V_{\text{ОКР}}$, Å³) для сорбентов, последовательно модифицированных кислотой, ферроцианидом меди и осаждением хитозана с помощью аммиачного раствора.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Раздел работы, связанной с изучением сорбционных характеристик синтезированных сорбентов, выполнялся в Центре общего пользования ОТИ НИЯУ МИФИ сотрудником Фёдоровой О.В.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках госзадания № 4.8063.2017/8.9

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kershaw P.J., Mac Cubbin D., Leonard K.S.* // Sci. Total Environ. 1999. Vol. 237–238. P. 119–132.
2. *Robertson H.A., Falconer J.R.* // Nature. 1959. Vol. 184. P. 1699–1702.
3. *Osmanoglu A. E.* // J. Hazard. Mater. 2006. Vol. 137. P. 332–335
4. *Borai E.H., Harjula R., Malinen L., Paajanen A.* // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 172. P. 416–422.
5. *Nalchi A., Aashi H., Javid A.H., Saberi R.* // Appl. Radiat. Isot. 2007. Vol. 65. P. 482–487.
6. *Zakaria E.S., Ali J.M., Aly H.F.* // Adsorption. 2004. Vol. 10, N 3. P. 237–244.
7. *Duff M.C., Hanter D.B., Hobbs D.T., Fink S.D., Dai Z., Bradey J.P.* // Environ. Sci. Technol. 2004. Vol. 38. P. 5201–5207.
8. *Faver-Reguillin A., Dunjic B., Lemaire M., Chonzel R.* //

- Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 181–191.
9. *Bosch P., Canuto D., Liguori B., Calella C.* // J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 324. P. 183–188.
 10. *de Gennaro B., Colella A., Cappelletti P., Pansini M., de Gemiaro M., Coulla C.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2005. Vol. 158. P. 1153–1160.
 11. *Cappelletti P., Parisardo G., de Gennaro B., Collella A., Langella A., Graziano S.F., Leebich D., de Gennaro M.* // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 414. P. 451–457
 12. *Bortum A.I., Khainakov S.A., Bortuz L.N., Jamez E., Garcia J.A., Clearbiel A.* // Mater. Res. Bull. 1999. Vol. 34, N 6. P. 921–932.
 13. *Clayden N.J., Dobson C.M.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989. N 5. P. 843–847.
 14. *Xing Hong Fang, Fang F., Chin Hai Lu, Zheng K.* // Nucl. Eng. Technol. 2017. Vol. 49. P. 556–561.
 15. *Nishiyana Y., Hanabusa T., Mashita J.Y., Yamamoto Y.* // J. Radianal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 307. P. 1279–1285.
 16. *Shapkin N.P., Maiorov V.I., Leont'ev L.B., Shkuratov A.L., Shapkin V.Ya., Khal'chenko I.G.* // Colloid J. 2014. Vol. 76. P. 746–752.
 17. *Shapkin N.P., Khal'chenko I.G., Panasenko A.E., Leont'ev L.B., Razov V.I.* // J. Inorg. Mat. 2018. Vol. 54, N 9. P. 965–969.
 18. *Miller R.L., Boier R.F.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1984. Vol. 22. P. 2043–2050.
 19. *Jsobe H., Hattori Y., Hayano T., Kanoh H., Yamamoto K.N., Kaneko K.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 295. P. 482–489.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА-14 В ОБРАЗЦАХ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2021 г. В. Н. Момотов^{а,*}, Е. А. Ерин^а, А. Ю. Волков^а, Д. Е. Тихонова^а,
А. С. Куприянов^а, А. Ю. Шадрин^б

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

^б Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а
*e-mail: momotov@niiar.ru

Получена 10.12.2019, после доработки 28.02.2020, принята к публикации 28.02.2020

Разработана и метрологически аттестована методика определения удельной активности углерода-14 в образцах облученного ядерного топлива (ОЯТ), основанная на окислении ^{14}C до $^{14}\text{CO}_2$, улавливании его щелочными ловушками с последующим определением β -активности методом жидкостно-сцинтилляционного счета (ЖСС). Определена удельная активность ^{14}C в двух образцах смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива, облученного в реакторе БН-600.

Ключевые слова: смешанное нитридное уран-плутониевое облученное ядерное топливо, углерод-14, жидкостно-сцинтилляционный счет.

DOI: 10.31857/S0033831121030102

ВВЕДЕНИЕ

Углерод относят к важнейшим биогенным элементам, поскольку он является основой органических соединений, входящих в состав живых организмов. Одним из изотопов углерода является ^{14}C , основную опасность которого связывают с трансмутационным действием на генетическую структуру клеток [1]. Радиоуглерод обладает высокой подвижностью в окружающей среде за счет способности вступать в естественный круговорот [2]. По данным ООН, ^{14}C наряду с тритием, ^{137}Cs , ^{32}P , ^{226}Ra , ^{239}Pu и ^{241}Am отнесен к числу наиболее опасных радионуклидов [3].

В естественных условиях ^{14}C образуется путем взаимодействия вторичных нейтронов космического излучения с ядрами азота, содержащегося в атмосфере. Одним из источников поступления техноген-

ного ^{14}C в окружающую среду являются действующие ядерные реакторы, в процессе эксплуатации которых возможно образование газов и растворов, содержащих ^{14}C [4, 5]. При использовании в будущем на атомных станциях нитридного топлива количество образующегося в процессе облучения ^{14}C возрастет за счет протекания реакции $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$. В расчетном исследовании [6] отмечается, что содержание ^{14}C в смешанном нитридном уран-плутониевом (СНУП) топливе, облученном в реакторной установке типа БН-1200, будет в 350 раз больше, чем в МОКС-топливе, облученном в аналогичных условиях. По данным работ [7, 8], содержание ^{14}C в облученном нитридном топливе реактора БРЕСТ составит 114 г/т.

Для верификации расчетных кодов накопления ^{14}C в ОЯТ, обоснования оптимальных условий проведения окислительной обработки СНУП ОЯТ [9–12] необходи-

ма методика количественного определения ^{14}C в облученном ядерном топливе. Целью данной работы является разработка и метрологическая аттестация методики определения удельной активности ^{14}C в образцах смешанного нитридного уран-плутониевого облученного ядерного топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения удельной активности ^{14}C в облученном топливе включает в себя следующие стадии: растворение образца топлива, улавливание ^{14}C в виде $^{14}\text{CO}_2$ двумя щелочными ловушками, отбор аликвот из ловушек и определение активности ^{14}C методом жидкостно-сцинтилляционного счета, расчет удельной активности ^{14}C в образце ОЯТ.

Радиохимическому анализу подвергались фрагменты ТВЭЛов со смешанным нитридным уран-плутониевым топливом, облученным в реакторе БН-600 до выгорания 5.57 и 6.83% тяжелых атомов (т.а.).

Навеску топлива растворяли в 8 моль/л HNO_3 объемом 250 мл при нагревании до 100–105°C. Основной частью аппарата растворения является коническая колба Эрленмейера объемом 500 мл, имеющая входное отверстие для продувки объема аппарата воздухом или озоновоздушной смесью и снабженная дефлегматором, соединенным с поглотителями Петри для улавливания отходящих газов. Подробное описание процедуры растворения СНУП ОЯТ представлено в работах [13, 14].

Для доказательства герметичности аппарата растворения в коническую колбу вносили 1 мл образцового раствора ^{14}C , изготовленного в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина и представляющего собой раствор карбоната натрия с удельной активностью ^{14}C , равной 1×10^5 Бк/мл, герметично соединяли все элементы аппарата растворения. Входное отверстие конической колбы соединяли силиконовым шлангом с перистальтическим насосом, с помощью которого вносили в коническую колбу 249 мл 8 моль/л HNO_3 . После внесения азотной кислоты перистальтический насос использовали для продувки объема аппарата растворения воздухом. По завершению процесса из каждого поглотителя Петри и исходного азотнокислого раствора отбирали по три аликвоты для определения активности ^{14}C методом ЖСС с

использованием жидкосцинтилляционного β -счетчика Quantulus-1220.

Для установления полноты окисления в качестве образцов форм углерода использовали порошок графит особой чистоты и кристаллический ацетат натрия марки х.ч. Графит имитирует одну из наиболее вероятных химических форм углерода в ОЯТ [15–17]. Ацетат натрия содержит два атома углерода в различных степенях окисления C^{3-} и C^{3+} . Полнота окисления ацетата натрия будет свидетельствовать о том, что в наших экспериментальных условиях возможно количественное окисление углерода в различных степенях окисления до углекислого газа.

Эксперименты проводили в соответствии со следующим алгоритмом. В коническую колбу вносили навеску графита или ацетата натрия, заливали 250 мл 8 моль/л HNO_3 , собирали аппарат растворения, нагревали раствор до 100–105°C. Объем аппарата растворения продували воздухом с использованием перистальтического насоса или озоновоздушной смесью с помощью лабораторного озонатора. Указанные режимы выдерживали в течение 7 ч. По окончании процесса щелочные растворы из поглотителей Петри анализировали на содержание карбонат-ионов титрованием соляной кислотой с использованием двух индикаторов – фенолфталеина и метилового оранжевого. При проведении расчетов учитывали наличие карбонат-ионов в исходном растворе щелочи и количество карбонат-ионов, образующихся в поглотителях Петри из углекислого газа, содержащегося в продуваемом воздухе или озоновоздушной смеси. По количеству углерода, внесенного в коническую колбу в виде графита или ацетата натрия и найденного в растворах поглотителей Петри в виде карбонат-ионов, оценивали полноту окисления веществ.

В экспериментах с использованием ацетата натрия, содержащего в своем составе ^{14}C , полноту окисления оценивали по удельной активности ^{14}C в исходном азотнокислом растворе и в щелочных растворах поглотителей Петри.

Активность ^{14}C в источнике определяли с учетом эффективности регистрации β -излучения, равной для Quantulus-1220 0.967. Эффективность регистрации β -излучения ^{14}C определяли при метрологической калибровке измерительной установки с использованием специализированных эталонных источников.

Таблица 1. Степень улавливания углекислого газа поглотителями Петри при различных экспериментальных условиях

Номер эксперимента	Внесено ^{14}C , Бк	Скорость подачи воздуха, л/ч	Время эксперимента, ч	Найдено ^{14}C , % от внесенного	
				ловушка №1	ловушка №2
1	1×10^5	–	1	73	0
2		–	7	80	0
3		0.7	1	94	6
4		0.7	7	92	8
5		1.2	1	93	7
6		1.2	7	88	12
7		2.8	1	90	10
8		2.8	7	85	15

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты модельных экспериментов по доказательству герметичности аппарата растворения и полноте улавливания выделяющегося углекислого газа представлены в табл. 1.

При продувке объема аппарата воздухом происходит количественное улавливание углерода двумя щелочными ловушками. При увеличении скорости воздушного потока в объеме аппарата растворения доля углерода, прошедшая во второй поглотитель Петри, увеличивается с 6 до 15%, при этом наличие активности ^{14}C в третьей щелочной ловушке не зафиксировано.

Без продувки объема аппарата воздухом (эксперимент № 1, 2) весь выделяющийся углекислый газ улавливается первым поглотителем Петри, при этом доля поглощенного $^{14}\text{CO}_2$ не превышает 80%. По результатам анализа исходного азотнокислого раствора установлено, что содержание ^{14}C в нем во всех экспериментах ниже предела обнаружения – <0.1 Бк/мл, или $<0.025\%$ от внесенного. Полученный экспериментальный факт связан с тем, что часть выделяющегося $^{14}\text{CO}_2$ остается в объеме аппарата растворения и не доходит до щелочных растворов поглотителей Петри.

На основе полученных первичных результатов по полноте улавливания CO_2 показано, что процедура продувки объема аппарата на стадии растворения ОЯТ является обязательной. Скорость продувки во всех следующих экспериментах выбрана равной 1.2 л/ч. Для озоновооздушной смеси,

согласно паспортным данным применяемого нами озонатора, это соответствует скорости подачи озона 2.5×10^{-2} г/ч.

Результаты серии экспериментов по установлению полноты окисления углерода с использованием продувки объема аппарата озоновооздушной смесью представлены в табл. 2.

При массе навесок графита и ацетата натрия, не превышающей 0.0111 и 0.0189 г соответственно, количество углерода, найденное в поглотителях Петри, в пределах погрешности методики определения соответствует количеству углерода, внесенного в аппарат растворения. Следовательно, при массах графита и ацетата натрия, не превышающих указанных величин, происходит их количественное окисление до углекислого газа.

Начальное содержание углерода, находящегося в топливной таблетке в виде примеси, составляет около 0.15% [18]. При массе анализируемого образца ОЯТ, равной 2 г, исходное содержание углерода в нем составит 0.003 г. В работе [7] авторы оценили содержание ^{14}C в СНУП ОЯТ реактора БРЕСТ на уровне 1.14×10^{-4} г/г исходного урана и плутония, что соответствует удельной активности, равной 1.85×10^7 Бк/г.

Таким образом, расчетное содержание ^{14}C в СНУП ОЯТ и исходное содержание примеси углерода в необлученном образце топлива меньше, чем количество углерода, окисленного нами в результате проведения экспериментов с модельными растворами. Следовательно, весь ^{14}C , находящийся в анализируемом образце, будет окислен до углекислого газа.

Таблица 2. Степень окисления углерода до углекислого газа

Форма углерода	Внесено вещества, г	Найдено С, % от внесенного			Доля ¹⁴ С, оставшегося в исходном растворе по завершению растворения, % от исходного содержания
		поглотитель Петри №1	поглотитель Петри №2	итого	
Графит	0.1009	22.7	2.4	25.1	–
	0.051	40.4	4.8	45.2	–
	0.0302	55.2	8.1	63.3	–
	0.0217	72.1	8.3	80.4	–
	0.0111	87.4	15.9	103.3	–
	0.0053	83.3	15.1	98.4	–
	0.0051	87.1	15.8	102.9	–
Ацетат натрия	2.0623 ^a	18.6	1.0	19.6	81.3
	1.5943 ^a	20.5	1.5	22.0	80.3
	1.4583 ^a	21.6	1.8	23.4	76.1
	1.0172	22.3	2.2	24.5	–
	0.5212 ^a	23.4	3.1	26.5	75.2
	0.1706	35.8	3.5	39.3	–
	0.1072	37.9	3.8	41.7	–
	0.0502	47.5	5.2	52.7	–
	0.0331	56.3	10.8	67.1	–
	0.0189	85.3	16.8	102.1	–
	0.0173 ^a	86.1	15.8	101.9	<0.8
	0.0154	84.3	13.4	97.7	–
	0.0150 ^a	85.7	15.1	100.8	<0.8
	0.0129	88.1	14.6	102.7	–

^a Эксперименты по окислению ацетата натрия, меченного ¹⁴С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на результатах модельных экспериментов с использованием схемы, описанной выше, мы определили удельную активность ¹⁴С в образцах СНУП ОЯТ. Она составляет $(1.2 \pm 0.2) \times 10^7$ и $(1.5 \pm 0.3) \times 10^7$ Бк/г для образцов с выгоранием 5.57 и 6.83% т.а. соответственно.

Полученные результаты принципиально согласуются с оценкой по содержанию ¹⁴С, сделанной авторами работы [7]. Из представленных выше данных видно, что, величины выгорания и удельной активности ¹⁴С образцов СНУП ОЯТ изменяются

симбатно. С ростом величины выгорания анализируемого образца ОЯТ на 23% удельная активность ¹⁴С возросла на 25%.

На основании проведенных исследований подготовлена и метрологически аттестована методика определения удельной активности ¹⁴С в облученном уран-плутониевом нитридном топливе с погрешностью, не превышающей $\pm 22\%$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калистратова В.С., Беляев И.К., Жорова Е.С. и др.* Радиобиология инкорпорированных радионуклидов / Под ред. В.С. Калистратовой. М.: ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2012. 464 с.
2. *Чеботина М.Я., Пономарева Р.П.* // Уральский геофиз. вестник. 2007. № 4 (13). С. 86–95.
3. Источники, эффекты и опасность ионизирующей радиации: Доклад Научного комитета ООН по действию атомной радиации Генеральной Ассамблеи за 1988 г. / Пер. с англ. М.: Мир, 1992. Т. 1. 552 с.
4. *Рублевский В.П., Голенецкий С.П., Кирдин Г.С.* Радиоактивный углерод в биосфере. М.: Атомиздат, 1979. 152 с.
5. *Соколова И.Д., Блинова И.В.* Экологические аспекты производства электроэнергии на электростанциях разного типа // Атом. техника за рубежом. 2007. № 3. С. 3–14.
6. *Тыклевая К.В., Забродская С.В., Селиверстов И.Н., Цикунов А.Г.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Ядерно-реакторные константы. 2014. № 4. С. 5–13.
7. *Шадрин А.Ю., Кащеев В.А., Устинов О.А и др.* // Вопр. атом. науки и техники. Материаловедение и новые материалы. 2015. № 2. С. 77–83.
8. *Адамов Е.О., Ганев И.Х., Лопаткин А.В. и др.* Трансмутационный топливный цикл в крупномасштабной ядерной энергетике России: Монография. М.: ГУП НИКИЭТ, 1999.
9. *Меркулов И.А., Тихомиров Д.В., Жабин А.Ю. и др.* Патент RU 2619583. Заявл. 01.09.2016. Опубл. 17.05.2017.
10. *Кудрявцев Е.Г., Гаврилов П.М., Ревенко Ю.А. и др.* Патент RU 2459299. Заявл. 20.04.2011. Опубл. 20.08.2012.
11. *Дмитриева О.С., Лакеев П.В., Макаров А.О., Двоглазов К.Н., Шадрин А.Ю.* // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2018. С. 103–105
12. *Двоглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Медведев М.Н. и др.* // Тез. докл. IX Рос. конф. с международным участием «Радиохимия 2018». СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 274.
13. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю. и др.* // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1, С. 1–6.
14. *Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю. и др.* // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 4. С. 325–330.
15. *Van Konynenburg R.A.* Carbon-14 Releases: Nuclear Waste Technical Review Board Full Board Meet. California: Lawrence Livermore National Laboratory, 1992.
16. *Гайко В.Б., Кораблев Н.А., Соловьев Е.Н., Шапов В.П.* Радиоуглерод в ядерной энергетике. М.: ЦНИИАтоминформ, 1986. 51 с.
17. *Thetford R., Mignanelli M.* // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 320. P. 44–53.
18. *Алексеев С.В., Зайцев В.А.* Нитридное топливо для ядерной энергетике. М.: Техносфера, 2013. 240 с.

ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ ^{89}Zr ДЛЯ СИНТЕЗА РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

© 2021 г. В. Б. Бубенщиков^{а,*}, А. А. Ларенков^{а,б}, Г. Е. Кодина^а

^а Федеральный медицинский биофизический центр им. А. И. Бурназяна ФМБА России, 123182, Москва, Живописная ул., д.46;

^б Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1
*e-mail: bubenschikov2011@yandex.ru

Получена 20.02.2020, после доработки 16.04.2020, принята к публикации 23.04.2020

Цирконий-89 является перспективным радионуклидом для применения в ядерной медицине и имеет оптимальные ядерно-физические характеристики для исследования процессов, характеризующихся медленной кинетикой. Возрастающая популярность таргетной визуализации привела к сопутствующему развитию радиофармацевтической химии ^{89}Zr . В настоящее время проведен огромный объем научных работ по всем направлениям: начиная от получения ^{89}Zr на ускорителях до клинических исследований целого ряда радиофармпрепаратов. В обзоре содержится описание и сравнение различных методов получения, выделения и очистки ^{89}Zr , обсуждаются наиболее распространенные химические формы, используемые при синтезе комплексов.

Ключевые слова: цирконий-89, получение, выделение, очистка, хлорид, оксалат, цитрат, радиофармацевтические препараты, позитронно-эмиссионная томография.

DOI: 10.31857/S0033831121030114

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП или упрощенно РФП) для позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) в аспекте персонализированной медицины характеризуется невероятным прогрессом в течение последних двух десятилетий [1–3]. Большое внимание сосредоточено на разработке и внедрении в клиническую практику визуализирующих агентов на основе моноклональных антител (mAb), главным образом для диагностики и мониторинга терапии онкологических заболеваний. Моноклональные антитела имеют относительно медленную фармакокинетику, в результате чего оптимальное биораспределение соответствующих РФП достигается в течение нескольких часов или суток. Поскольку одним из фундаментальных принципов разработки РФП является соответствие периода полураспада радионуклида эффективному периоду полувыведе-

ния биомолекулы, наиболее подходящими радионуклидами для исследования биологических процессов с медленной кинетикой методом ПЭТ являются ^{124}I ($T_{1/2}=4.17$ сут), ^{64}Cu ($T_{1/2}=12.7$ ч), ^{86}Y ($T_{1/2}=14.7$ ч), ^{89}Zr ($T_{1/2}=78.42$ ч) [1, 2].

В последнее время особый интерес представляет радионуклид ^{89}Zr , поскольку он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими радионуклидами для ПЭТ с близкими периодами полураспада. ^{89}Zr может быть легко получен на низкоэнергетических циклотронах, при этом не требуется изотопное обогащение мишени, поскольку исходным материалом является моноизотопный природный иттрий. ^{89}Zr имеет более подходящий период полураспада, чем ^{64}Cu и ^{86}Y ; он также более безопасен в обращении и более стабилен *in vivo*, чем ^{124}I , который, помимо высокой энергии испускаемых позитронов (табл. 1), имеет γ -линию с энергией, близкой к 511 кэВ (602.7 кэВ, $G_\gamma = 62.9\%$), что ухудшает качество получаемых изображений [2, 3]. Еще од-

Таблица 1. Некоторые радионуклиды, применяемые в клинической практике ПЭТ

Радионуклид	$T_{1/2}$	E_{β^+} , МэВ (макс.)	Выход позитронов, %	Потери пространственного разрешения, мм	Ссылка
^{11}C	20.36 мин	0.960	99.7	0.92	[6, 7]
^{13}N	9.96 мин	1.198	99.8	1.49	[6, 7]
^{15}O	2.04 мин	1.735	99.8	2.48	[6, 7]
^{18}F	110 мин	0.633	96.8	0.54	[6, 7]
^{44}Sc	3.97 ч	1.474	94.3	2.3	[8, 7]
^{64}Cu	12.7 ч	0.653	17.5	0.7	[4, 7]
^{68}Ga	67.8 мин	1.899	87.7	2.83	[6, 7]
^{82}Rb	1.26 мин	3.381	81.8	6.14	[6, 7]
^{86}Y	14.7 ч	3.14	31.9	1.8	[9, 10]
^{89}Zr	78.4 ч	0.902	22.8	1.3	[4, 7]
^{124}I	4.176 сут	2.14	22.7	2.3	[9, 11]

ним преимуществом ^{89}Zr является тот факт, что ^{89}Zr имеет одну из самых низких максимальных энергий испускаемых позитронов (после ^{18}F , ^{64}Cu и ^{11}C), что позволяет получать ПЭТ-изображения с высоким разрешением (табл. 1) [3–5].

В настоящее время ряд РФП на основе ^{89}Zr уже применяется в клинических исследованиях иммуноПЭТ: для визуализации применяют моноклональные антитела, меченные ^{89}Zr , после чего проводят «холодную» терапию. Первое клиническое исследование с препаратом ^{89}Zr было посвящено визуализации CD44v6-позитивных опухолей головы и шеи химерным антителом ^{89}Zr -cmAb U36 [12, 13]. Позже был проведен ряд исследований с использованием различных ^{89}Zr -mAb для диагностики колоректального рака [14], рака предстательной железы [15, 16], глиомы [17], карцином поджелудочной железы и яичников [18]. Была показана возможность визуализации HER2-положительного метастатического рака молочной железы ^{89}Zr -трастузумабом [19–21], CD20-позитивной В-клеточной лимфомы ^{89}Zr -ритуксимабом [22] и ^{89}Zr -ибритумомабом [23], рака молочной железы [24], рака легких [25], карциномы почек [26] и нейроэндокринных опухолей [27] ^{89}Zr -бевацизумабом. Кроме того, опубликованы результаты нескольких перспективных доклинических исследований, связанных с применением фрагментов антител [28–31], пептидов [32], меченых клеток [33–35] и наночастиц [36–39].

Несмотря на значительный прогресс в синтезе ^{89}Zr -РФП, что отражено в нескольких подробных

обзорах, посвященных радиофармацевтической химии ^{89}Zr [40–45], в них практически не затрагивается вопрос получения исходных растворов циркония-89. Настоящий обзор посвящен методам получения, выделения и очистки циркония-89, который должен быть получен в фармацевтически приемлемой для изготовления РФП форме раствора с высокой химической, радионуклидной и радиохимической чистотой.

Ядерно-физические характеристики изотопов циркония. На сегодняшний день известно 39 изотопов Zr, пять из которых содержатся в природной смеси (^{90}Zr , ^{91}Zr , ^{92}Zr , ^{94}Zr и ^{96}Zr), ^{96}Zr слабо радиоактивен ($T_{1/2} = 2.35 \times 10^{19}$ лет) [46]. Наиболее изученные радиоактивные изотопы циркония – ^{93}Zr ($T_{1/2} = 1.53 \times 10^6$ лет), ^{95}Zr ($T_{1/2} = 64$ сут) и ^{97}Zr ($T_{1/2} = 16.7$ ч) – являются продуктами деления ^{235}U . Радиоактивные изотопы ^{86}Zr ($T_{1/2} = 17$ ч, $G_{\gamma} = 100\%$, $E_{\gamma} = 241$ кэВ), ^{88}Zr ($T_{1/2} = 85$ сут, $G_{\gamma} = 100\%$, $E_{\gamma} = 390$ кэВ) и ^{89}Zr могут быть получены на циклотроне с использованием различных ядерных реакций [47, 48]. ^{89}Zr ($T_{1/2} = 78.42$ ч) распадается путем электронного захвата (77.2%) и испускания позитронов (22.8%, $E_{\beta^+} = 902$ кэВ) в метастабильный ^{89m}Y ($T_{1/2} = 15.84$ с), который распадается в стабильный ^{89}Y (ИП, $E_{\gamma} = 909$ кэВ, $G_{\gamma} = 99.0\%$) (рис. 1) [7]. Дополнительно для ^{89}Zr необходимо отметить наличие γ -линии высокой энергии (909 кэВ, $G_{\gamma} = 99\%$), которая, согласно проведенным исследованиям, вносит значительный вклад в поглощенную дозу при введении РФП ^{89}Zr -mAb (0.4–0.7 мЗв/МБк [13, 23, 49], для исследу-

дования вводится примерно 37 МБк РФП [17, 20, 21, 24–26]).

Методы получения ^{89}Zr . На данный момент существует несколько способов получения ^{89}Zr : облучение ^{89}Y протонами $^{89}\text{Y}(p,n)^{89}\text{Zr}$ или дейтронами $^{89}\text{Y}(d,2n)^{89}\text{Zr}$; облучение природного стронция (смесь изотопов ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr) альфа-частицами $^{nat}\text{Sr}(\alpha,xn)^{89}\text{Zr}$ [48]; облучение изотопно-обогащенных мишеней $^{91}\text{Zr}(p,pxn)^{89}\text{Zr}$ [30], $^{90}\text{Zr}(n,2n)^{89}\text{Zr}$ [50, 51]. Несмотря на многообразие представленных методов, наиболее практичной ядерной реакцией для получения ^{89}Zr является реакция $^{89}\text{Y}(p,n)^{89}\text{Zr}$ [52–61], реализовать которую можно в том числе и на низкоэнергетических медицинских циклотронах. Для получения ^{89}Zr разработаны различные варианты мишеней, наиболее распространенными из которых являются иттриевая фольга, пресованные гранулы и напылённый иттрий.

Иттриевая фольга (рис. 2, а). Данный метод является наиболее популярным и простым с точки зрения подготовки мишени к облучению. Иттриевую фольгу закрепляют на медной или алюминиевой подложке [54, 56, 58, 60, 62–67]. Полученную мишень облучают протонами с энергией 12–14 МэВ в течение 1–2 ч. Интенсивность пучка, как правило, не превышает 20 мкА, поскольку использование более высоких токов может привести к деформации и разрушению мишени. Для повышения устойчивости мишени к протонному облучению Эллисон и соавт. [68] предложили использовать точечную сварку иттриевой фольги с танталовой подложкой. Данное решение позволило увеличить ток до

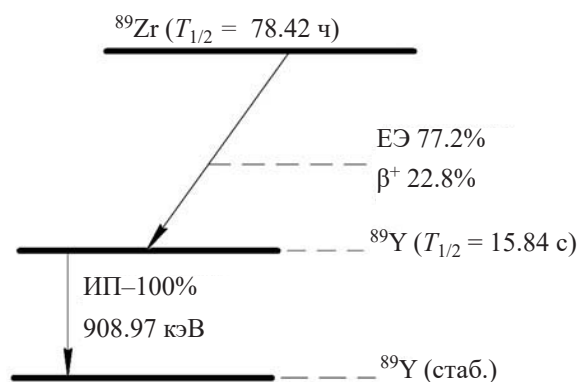


Рис. 1. Схема распада ^{89}Zr .

50 мкА, в результате чего выход ^{89}Zr увеличился более чем в три раза и составил 48 ± 4 МБк/(мкА·ч). Линк и соавт. [62] проводили облучение иттриевой фольги протонами (11 МэВ, 25–41 мкА) под разными углами (12° , 24° , 90°) на низкоэнергетическом циклотроне (Siemens Eclipse Cyclotron) (рис 2, б). Расположение мишени под углом 12° приводит к увеличению площади облучения и эффективного теплообмена, что позволяет увеличить выход ^{89}Zr до 23 ± 10 МБк/(мкА·ч) по сравнению с 20.5 ± 1.1 МБк/(мкА·ч) при 90° .

Гранулы иттрия. В ряде публикаций авторы изготавливали пресованные иттриевые гранулы диаметром ~ 10 мм из порошкообразного Y и Y_2O_3 . Звейт и соавт. [69], Кандил и соавт. [70] покрывали полученные пресованные гранулы алюминиевой фольгой, после чего полученные

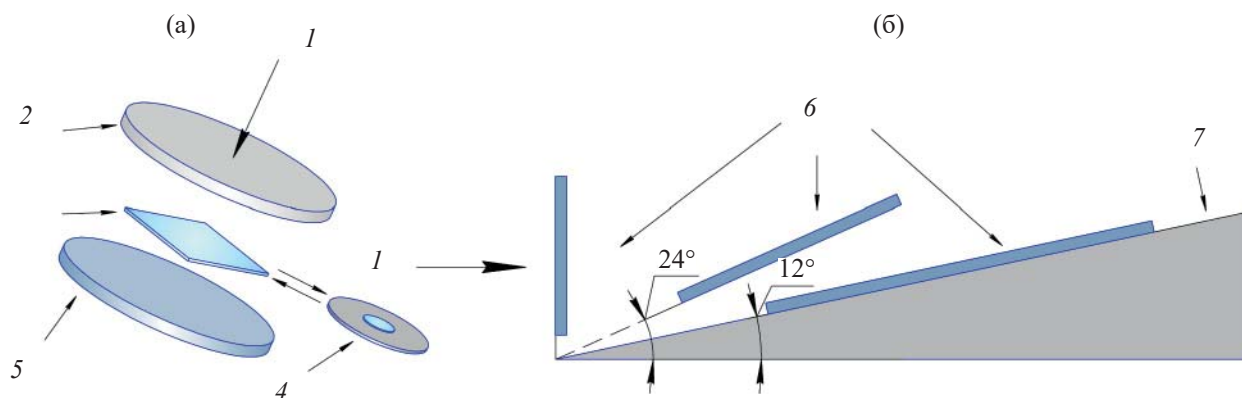


Рис. 2. (а) Конструкция мишени; (б) схема размещения мишени. 1 — ионный пучок, 2 — алюминиевый деградер, 3 — иттриевая фольга или 4 — монета с иттриевым напылением, 5 — медная подложка, 6 — мишень, 7 — корпус мишенного устройства.

Таблица 2. Ядерные реакции, которые могут происходить при наработке циркония-89

Радионуклид	Реакция получения	$T_{1/2}$	E_γ (G_γ) ^a [7]
⁸⁹ Zr	⁸⁹ Y(<i>p,n</i>) ⁸⁹ Zr	78.4 ч	511 (45.6%) 909 (99.0%)
⁸⁸ Zr	⁸⁹ Y(<i>p,2n</i>) ⁸⁸ Zr	83.4 сут	392.9 (97.3%)
⁸⁸ Y	⁸⁹ Y(<i>p,pn</i>) ⁸⁸ Y ⁸⁹ Y(<i>p,d</i>) ⁸⁸ Y ⁸⁸ Zr → ⁸⁸ Y	106 сут	898 (93.7%) 1836 (99.3%)
⁶⁵ Zn	⁶⁵ Cu(<i>p,n</i>) ⁶⁵ Zn	244 сут	511 (2.8%) 1115.5 (50.2%)
⁶³ Zn	⁶³ Cu(<i>p,n</i>) ⁶³ Zn	38.3 мин	511 (185.6%) 669.9 (8.19%) 962.0 (6.5%)
⁵⁶ Co ^b	⁵⁶ Fe(<i>p,n</i>) ⁵⁶ Co	77.3 сут	511 (39.2%) 771.3 (15.4%) 846.7 (99.9%) 1037.8 (14.0%) 1238.3 (66.4%) 2598.4 (16.9%)
⁴⁸ V	⁴⁸ Ti(<i>p,n</i>) ⁴⁸ V	16 сут	511 (100.6%) 944.1 (7.7%) 983.5 (99.8%) 1312.1 (97.5%) 2240.4 (2.4%)

^a Указаны γ -линии с $G_\gamma > 1\%$; ^b $G_\gamma > 10\%$.

мишени облучали дейтронами [16 МэВ, 3–5 мкА, $\tau = 12$ –20 мин, выход 67 МБк/(мкА·ч)] и протонами [12 МэВ, 2 мкА, $\tau = 3$ –5 ч, выход 28 МБк/(мкА·ч)] соответственно. Необходимо отметить, что изготовленная таким образом мишень из Y_2O_3 обладает низкой теплоотдачей, вследствие чего облучение проводится с низкой интенсивностью [70]. Алнахви и соавт. [71] проводили протонное облучение иттриевых фольг (11.3–13.3 МэВ, 10–40 мкА, $\tau = 3$ –5 ч, выход 24–54 МБк/(мкА·ч)) и прессованных иттриевых гранул [11–15 МэВ, 10–42 мкА, $\tau = 1.5$ –5 ч, выход 20–50 МБк/(мкА·ч)]. Авторы отмечают, что прессованные иттриевые гранулы, как и иттриевая фольга, позволяют получать ⁸⁹Zr с высокой эффективной молярной активностью (162 ± 30 и 379 ± 23 ГБк/мкмоль для иттриевых гранул и иттриевой фольги соответственно). Кроме того, изготовление гранул является коммерчески более выгодным, однако требует наличия специального пресс-устройства.

Напыленный иттрий. Для изготовления мишени на медную или ниобиевую подложку напыляют

слой иттрия толщиной ~25 мкм [55, 57, 59, 72]. Полученная мишень обеспечивает более эффективное теплорассеяние, что позволяет повысить ток до 40 мкА [57]. Данный способ является самым экономичным, поскольку для изготовления мишени требуется меньше иттрия, что также уменьшает количество потенциальных примесей в конечном растворе. Кроме того, использование иттриевого напыления позволяет ускорить процедуру выделения ⁸⁹Zr, а также получать продукт с более высокой объемной активностью [57]. Необходимо отметить, что в результате облучения помимо ⁸⁹Zr могут образоваться радионуклидные примеси (табл. 2).

Незначительные количества ⁶⁵Zn и ⁶³Zn могут образоваться в результате реакций ⁶⁵Cu(*p,n*)⁶⁵Zn и ⁶³Cu(*p,n*)⁶³Zn при использовании медной подложки во время облучения. В энергетическом диапазоне 10–15 МэВ реакция ⁶⁵Cu(*p,n*)⁶⁵Zn имеет высокое сечение захвата, близкое к 1 барн [73]. Образование изотопов ⁵⁶Co и ⁴⁸V возможно по реакциям ⁵⁶Fe(*p,n*)⁵⁶Co и ⁴⁸Ti(*p,n*)⁴⁸V из металлических примесей, находящихся в составе иттриевой мишени

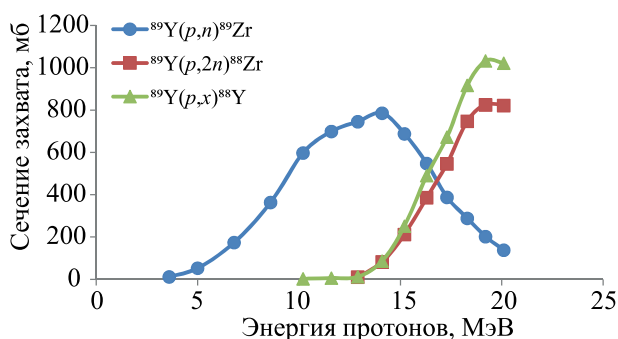


Рис. 3. Зависимость сечения захвата от энергии протонов (построено авторами по данным работы [74]).

[72]. При облучении также образуется ^{89m}Zr ($T_{1/2} = 4.2$ мин), который не является радионуклидной примесью, поскольку в течение часа полностью распадается в ^{89}Zr . Основными радионуклидными примесями являются ^{88}Zr и ^{88}Y , образование которых происходит в результате побочных ядерных реакций $^{89}\text{Y}(p,2n)^{88}\text{Zr}$, $^{89}\text{Y}(p,pn)^{88}\text{Y}$ и $^{89}\text{Y}(p,d)^{88}\text{Y}$. Однако данные реакции имеют относительно высокий энергетический порог – 13.07, 11.60 и 9.35 МэВ для $^{89}\text{Y}(p,2n)^{88}\text{Zr}$, $^{89}\text{Y}(p,pn)^{88}\text{Y}$ и $^{89}\text{Y}(p,d)^{88}\text{Y}$ соответственно [74] (рис. 3).

В настоящее время реакция $^{89}\text{Y}(p,n)^{89}\text{Zr}$ досконально изучена различными группами исследователей [52, 64, 70, 75–79]. Энергетический диапазон 9–14 МэВ является оптимальным для получения ^{89}Zr . Облучение проводится в течение 2–3 ч, при этом образуется менее 0.2% примесного ^{88}Zr [10]. Для уменьшения количества радионуклидных примесей при энергии пучка более 14 МэВ целесообразно применение алюминиевых или ниобиевых деградеров [58, 66, 71, 80]. Выход ^{89}Zr в данной реакции варьируется, по разным данным, от 8 до 50 МБк/(мкА·ч) в зависимости от метода подготовки мишени.

Альтернативным методом получения ^{89}Zr из ^{89}Y является реакция $^{89}\text{Y}(d,2n)^{89}\text{Zr}$ [59, 69, 81–83]. Использование данного метода позволяет исключить образование радионуклидных примесей ^{88}Zr , ^{88}Y . Данная особенность связана с различием энергетических порогов для реакций $^{89}\text{Y}(d,2n)^{89}\text{Zr}$ и $^{89}\text{Y}(d,3n)^{88}\text{Zr}$ (рис. 4), которые составляют 5.97 и 15.5 МэВ соответственно [82]. Образование незначительных количеств ^{88}Y возможно по реакциям (d,t), (d,dn) и ($d,p2n$). Оптимальная энергия для ре-

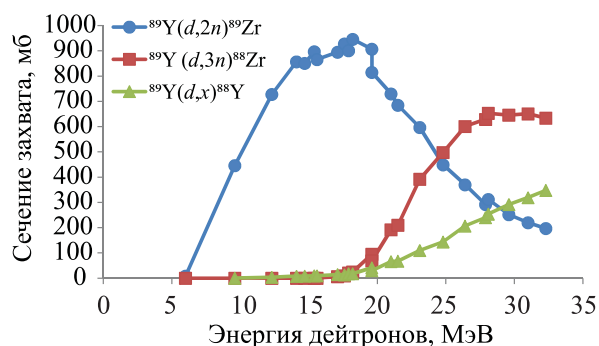


Рис. 4. Зависимость сечения захвата от энергии дейтронов (построено авторами по данным работы [82]).

акции $^{89}\text{Y}(d,2n)^{89}\text{Zr}$ составляет 7–16 МэВ, при этом выход ^{89}Zr достигает 67 МБк/(мкА·ч) [59, 69].

Состояние циркония в водных растворах. Цирконий имеет сложную химию в водных растворах, связанную с многообразием образующихся форм и их составом. Цирконий может существовать в нескольких степенях окисления: Zr(II) , Zr(III) , однако наиболее устойчивой является Zr(IV) . Эффективный ионный радиус катиона Zr^{4+} составляет 0.84 Å, и в отличие от Ga(III) , Y(III) и Cu(II) Zr(IV) предпочтительно образует комплексы с координационным числом 8 [84].

В водных растворах Zr(IV) имеет высокую склонность к гидролизу и существует в виде множественных моно- и полиядерных соединений с окси- и гидроксо-мостиками в растворах с низким значением pH. В области микроконцентраций (10^{-9} – 10^{-11} М ^{95}Zr) при концентрации $[\text{H}^+] < 2$ М наблюдается значительный гидролиз, который протекает поэтапно с образованием гидроксокатионов $[\text{Zr}(\text{OH})_x]^{4-x}$ ($x < 3$), мономолекулярного гидроксида $\text{Zr}(\text{OH})_4$, а также смешанных комплексных катионов и нейтральных молекул [85]. В растворах, содержащих макроколичества Zr(IV) , химическое поведение осложняется протеканием реакций оляции и оксоляции: при определенных условиях аква- и гидроксокомплексы полимеризуются с образованием соединений следующего состава $\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}$, $\text{Zr}_3(\text{OH})_5^{7+}$, $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ [86]. Гидролиз циркония подавляется только в сильноокислых средах ($C_{\text{HCl}}, \text{HNO}_3 > 1.5$ М) или в присутствии сильных комплексообразователей [87, 88]. Неорганические лиганды по способности комплексообразования с Zr можно расположить в следующем порядке: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-} >$

Таблица 3. Методы ионообменной хроматографии для выделения ^{89}Zr

Исходный раствор	Ионообменная смола, размер колонки	Промывка после сорбции	Раствор десорбции	Выход	Ссылка
12 М HCl + H ₂ O ₂	Dowex 1×8 (Cl ⁻) 11 × 1 см	150 мл 12 М HCl, 1.5 мл/мин	15 мл 2 М HCl, 12 мл /мин	63%	[69]
	Dowex 2×8 (Cl ⁻) 11 × 1 см			80%	
3 М HCl	Dowex 1×8 (Cl ⁻) 11 × 1 см	40 мл 12 М HCl	40 мл 2 М HCl	80%	[55]
1 М HCl	Dowex 50W×8 (H ⁺) 22 × 1.5 см	1 М HCl 2 мл/мин, 200 мл 0.5 мл/мин 1 М CH ₃ COOH, 200 мл 0.1 М H ₃ Citr, 2.2 мл/мин	200 мл смеси 0.5% (COOH) ₂ и 0.1 М H ₃ Citr (1 : 1), 1 мл/мин	75%	[70]
12 М HCl	Dowex 21K (Cl ⁻) 22 × 1.5 см	200 мл 12 М HCl 0.5 мл/мин, 200 мл 1 М CH ₃ COOH 0.5 мл/мин, 200 мл 0.1 М H ₃ Citr 2.2 мл/мин		21.7%	
1 М HCl	Dowex 1×8 (Cl ⁻) 22 × 1 см	180 мл 12 М HCl	120 мл 2 М HCl	85%	[59]
HCl _{конц} + H ₂ O ₂	Dowex 1×8 (Cl ⁻) 15 × 1 см	20 мл HCl _{конц}	40 мл 2 М HCl	98%	[98]
1 М HCl	Dowex 50×8 (H ⁺) 15 × 1 см	10 мл 1 М HCl, 10 мл 2 М HCl	30 мл 1% (COOH) ₂ + 0.1 М Na ₃ Citr (1 : 1)	70%	
12 М HCl	Dowex 1×8 (Cl ⁻)	25 мл 12 М HCl	30 мл 1 М HCl + 0.01 М (COOH) ₂	>80%	[61]
4 М HF	Dowex 1×8 (Cl ⁻)	50 мл 4 М HF	8 мл 0.2 М HCl	100%	[64]
HCl _{конц}	1 стадия: Dowex-1×8 (Cl ⁻) 16.5 × 1 см	50 мл 12 М HCl	20 мл 6 М HCl; сушка и растворение в 5 мл 3 М HF	90%	[99]
3 М HF	2-я стадия: Dowex-1×8 (F ⁻) 10 × 0.4 см	2 мл 3 М HF	1 М HNO ₃	90% (общий 80%)	

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$ [89, 90]. Томасом и Оуэне [91] был представлен следующий ряд: цитрат > оксалат > малеат > тартрат > гликолят > сукцинат = малонат = малеинат = пропионат = ацетат = фумарат > формиат > сульфат > хлорид = нитрат. Однако данный ряд не в полной мере согласуется с данными, представленными Рябчиковым и соавт. [90]. Согласно опубликованным данным, наиболее стабильные комплексы с Zr(IV) образует щавелевая кислота (оксалат > триоксиглутарат > цитрат > тартрат = лактат > сукцинат), что хорошо согласуется с экспериментальными данными [92]. По сравнению с комплексами уксусной, малоновой, малеиновой, янтарной и глутаровой кислотой образование оксалатов циркония $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$,

$\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ возможно даже в сильноокислых средах ($\text{C}_{\text{HCl}} > 2 \text{ М}$). В нейтральных средах (pH 6.8–7.2) при избытке оксалат-иона Zr(IV) образует комплекс $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_5^{6-}$. Авторы отмечают, что уменьшение числа метиленовых фрагментов в гомологическом ряду, как и введение группы –OH в состав молекулы карбоновой кислоты, способствует образованию более прочных комплексов. Данная тенденция хорошо согласуется с результатами определения констант устойчивости для комплексов Zr с щавелевой и малоновой кислотой. Так, Кобаяси и соавт. [93] сообщают о более высоких константах устойчивости оксалатных комплексов (11.5, 20.8, 27.2 и 29.7 для $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$, $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^0$, $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ соответственно), чем

для малонатных ($10.4, 17.9, 22.0$ для $[\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]^{2+}$, $[\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^0$, $[\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ соответственно).

Очистка ^{89}Zr . Важной задачей на этапе производства ^{89}Zr является выбор оптимальной технологии его выделения из облученной мишени, поскольку Y, Fe и другие металлы могут конкурировать с ^{89}Zr при формировании комплексов [55].

Первоначально для выделения ^{89}Zr использовали различные ионообменные смолы (например, Dowex 50WX8, Dowex 1×8), а в качестве растворов для сорбции и десорбции – минеральные кислоты. Наиболее популярными стали методы, основанные на использовании анионообменных смол (главным образом Dowex 1×8). Оптимальными растворами для сорбции в данном случае являются разбавленные H_2SO_4 , HF и смесь HCl –HF, а также концентрированные растворы HCl ($C_{\text{HCl}} > 8 \text{ M}$) [94–96]. Отмечено слабое сродство $\text{Zr}(\text{IV})$ к катионообменным смолам, при этом наиболее высокие коэффициенты распределения достигаются в концентрированных растворах HClO_4 ($>6 \text{ M}$) [97].

Типичную схему переработки мишени с использованием анионообменных смол можно представить следующим образом (рис. 5): облученную мишень растворяют в концентрированной соляной кислоте, далее полученный раствор пропускают через колонку с ионообменной смолой. Для эффективного удаления Y и других примесных металлов через колонку пропускают несколько колоночных объемов $\text{HCl}_{\text{конц}}$. Десорбцию ^{89}Zr осуществляют 2 М HCl или комбинированными растворами, содержащими, как правило, щавелевую кислоту. Выход ^{89}Zr при использовании данного метода очистки колеблется от 70 до 98% в зависимости от объема и состава элюента (табл. 3). При этом полученные растворы могут значительно различаться по составу химических и радионуклидных примесей. Например, Мейсом и соавт. [55] было показано, что ^{59}Fe ведет себя аналогично ^{89}Zr и ~65% ^{59}Fe элюируется совместно с ^{89}Zr -хлоридом.

Главным недостатком данного метода является большой объем используемых растворов. При низкой скорости потока это приводило к тому, что разделение занимало более 10 ч, а конечный продукт требовал концентрирования для дальнейшего синтеза РФП.

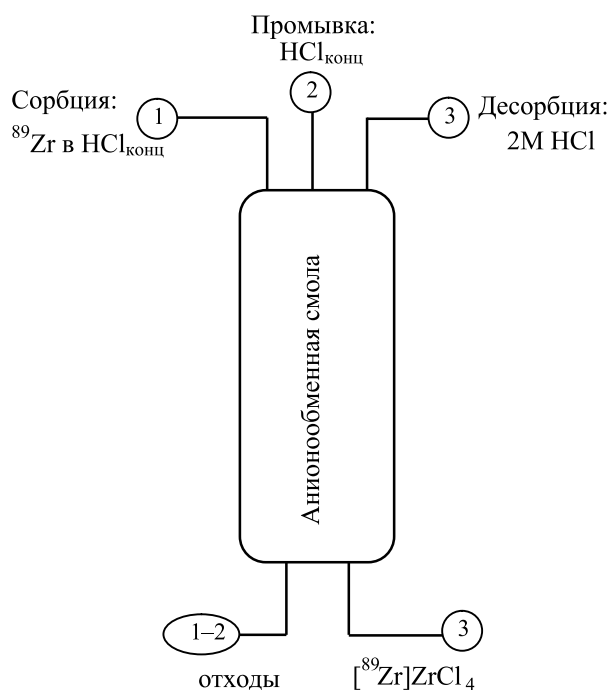


Рис. 5. Схема получения ^{89}Zr на анионообменной смоле.

Помимо методов хроматографии для выделения ^{89}Zr были разработаны различные экстракционные схемы, как в комбинации с хроматографией, так и отдельно (табл. 4). Однако экстракционные методы не получили широкого распространения по сравнению с хроматографией несмотря на высокую эффективность выделения ^{89}Zr , как правило, при меньших затратах времени и в меньшем объеме конечного раствора. Неселективная очистка от примесных металлов и содержание органических растворителей приводят к непригодности конечного продукта для применения в синтезе РФП [70, 100, 101].

Большим прорывом в очистке ^{89}Zr стали результаты, полученные Барончелли и Гросси. В 1965 г. они обнаружили, что гидроксаматные группы обладают высокой аффинностью к цирконии и образуют с ним стабильные комплексы [104]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, образуемые комплексы имеют стехиометрическое соотношение 1 : 4 (рис. 6) [105].

Первое выделение ^{89}Zr из облученной мишени с использованием гидроксаматных смол было описано Мейсом и соавт. в 1994 г. [55]. В качестве элюента авторы использовали растворы щавелевой,

Таблица 4. Экстракционные методы выделения ^{89}Zr

Исходный раствор	Экстрагент	Процесс разделения, объемное отношение фаз	Конечный раствор	Выход	Примечание	Ссылка
4 М HCl	0.5 М 4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандион в ксилоле	Экстракция: 2 × 10 мл; реэкстракция 1 : 1	0.5 М HNO ₃ + 0.5 М HF, сушка и растворение в 12 М HCl	100%	Общий 25%	[61]
12 М HCl		0.5 М HNO ₃ + 0.5 М HF	30 мл 1 М HCl + 0.01 М (COOH) ₂	>80%		
1 М HCl или H ₂ SO ₄	0.03 М дибутилфосфат в дибутиловом эфире	Хроматография: смола Dowex 1 × 8 (Cl ⁻), промывка 25 мл 12 М HCl	4 М HF	94%	Общий 84.4%	[64]
4 М HF		Экстракция 1 : 1, 4 промывки 1 М H ₂ SO ₄ 1 : 1; реэкстракция 4 М HF				
5 × 10 ⁻⁴ М H ₂ SO ₄	10% Д2ЭГФК в циклогексане	Экстракция 1 : 1 (10 мин)	5 × 10 ⁻⁴ М H ₂ SO ₄	80%	^{89}Zr остается в исходном растворе	[100]
10 ⁻³ М H ₂ SO ₄	10% Д2ЭГФК в циклогексане	Экстракция 1 : 1	10 ⁻³ М H ₂ SO ₄	~90%		[102]
1 Н H ₂ SO ₄	0.1 М триэтиламин (ТОА) в циклогексане	Экстракция 1 : 1	0.1 М ТОА в циклогексане	~90%		[103]
9 М HCl	10% Д2ЭГФК в <i>n</i> -гептане	Экстракция 1 : 1	Д2ЭГФК + H ₂ SO ₄	91%		[70]
9 М HCl	3% трифенилфосфин-оксид в хлороформе	Экстракция 1 : 1 (3 мин), промывка 10 мл 9 М HCl, реэкстракция 15 мл 0.5% (COOH) ₂ (3 мин)	15 мл 0.5% (COOH) ₂	98%		

лимонной и уксусной кислот различной концентрации. Наиболее высокая эффективность десорбции со смолы была достигнута с использованием щавелевой кислоты, при этом увеличение концентрации с 0.01 до 1.0 М повысило эффективность элюирования с ~20 до 98% в 2 мл раствора. Позже Голландом и соавт. [54] было показано, что [^{89}Zr]Zr-оксалат, полученный с использованием гидроксаматной смолы, обладает высокой химической и радионуклидной чистотой и подходит для получения комплексов с дефероксамином с высокой молярной активностью. В настоящее время данный способ (рис. 7) широко используется для лабораторного выделения ^{89}Zr из облученных мишеней [54, 55, 57, 66, 72], а также реализован на различных модулях синтеза [56, 60, 106].

В ряде работ для обеспечения полного окисления Zr до Zr (IV) при растворении облученной ми-

шени в раствор HCl дополнительно вводили H₂O₂ [69, 98, 106, 107]. В настоящее время существует неопределенность относительно влияния H₂O₂ на полноту последующей сорбции ^{89}Zr . Голланд и соавт. [54] сообщают об отсутствии связи между добавкой H₂O₂ и эффективностью сорбции, в то время как группа Мэтью Дж. О'Хары [108] сообщает об улучшении эффективности сорбции с 76 до 95% при растворении мишени в присутствии H₂O₂. Авторы предполагают, что H₂O₂ способствует разрушению оксида циркония и/или цирконильных частиц, которые могут образовываться во время облучения или растворения мишени.

Важно отметить, что гидроксаматные смолы, упомянутые в подавляющем большинстве публикаций, изготовлены согласно способу, предложенному Верелем и соавт [72]. Смола ZR Resin (TrisKem International), вероятно, является единственной на

сегодняшний день коммерчески доступной гидроксаматной смолой [109]. Согласно данным производителя, эта смола обладает высокой селективностью к ионам Zr(IV) в широком диапазоне концентраций HCl (0.01–10 М) и в растворах HNO_3 с концентрациями до 5 М [110]. В то же время смола имеет низкую аффинность к Y , а также к Fe(III) в растворах 1–6 М HCl и, следовательно, может быть эффективно использована для выделения ^{89}Zr из облученной мишени.

Основной проблемой применения гидроксаматных смол является использование щавелевой кислоты с высокой концентрацией (~1 М). Щавелевая кислота является токсичной, поскольку может вызывать острую почечную недостаточность из-за обструкции почечных канальцев оксалатом кальция. Дополнительно Пандя и соавт. [111] сообщают, что высокая стабильность оксалата циркония влияет на эффективность комплексообразования ^{89}Zr с макроциклическими лигандами. Так, при синтезе комплексов ^{89}Zr с DOTA, DOTAM и DOTP авторы считают более предпочтительным использование растворов $^{89}\text{Zr}[\text{ZrCl}_4]$, чем $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-оксалата}]$. Выход реакции комплексообразования ^{89}Zr с лигандом DOTA (инкубирование 120 мин, 99°C , pH 7.0) составил 65% и 100% для $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-оксалата}]$ и $^{89}\text{Zr}[\text{ZrCl}_4]$ соответственно. Несмотря на очевидные минусы, в настоящее время $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-оксалат}]$ используется практически во всех опубликованных процедурах синтеза ^{89}Zr -РФП, а для удаления щавелевой кислоты проводится очистка методом эксклюзионной хроматографии [72]. Тем не менее, в настоящее время действительно не существует однозначного мнения о влиянии щавелевой кислоты на комплексообразование ^{89}Zr с лигандами, обеспечивающими функциональную пригодность РФП.

Альтернативный вариант очистки ^{89}Zr с использованием гидроксаматной смолы был предложен Пандей и соавт. [112]. Для десорбции ^{89}Zr с гидроксаматной смолы авторы использовали фосфатный буфер (1.2 М $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$, pH 3.5). Колонку предварительно заполняли фосфатным буфером ~0.25 мл и выдерживали в течение 30 мин, после чего ^{89}Zr элюировали 2 мл буферного раствора с выходом $91.7 \pm 3.7\%$. По мнению авторов, данный способ не уступает классическому методу получения $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-оксалата}]$ по хими-

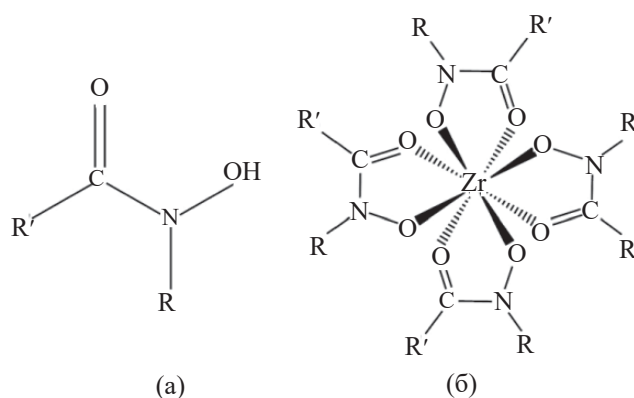


Рис. 6. (а) гидроксамовая кислота, (б) гидроксаматный комплекс Zr(IV) . R, R' – углеводородные радикалы.

ческой и радионуклидной чистоте. Согласно данным ICP–MS-анализа, в полученных растворах $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-оксалата}]$ и ^{89}Zr -фосфата было обнаружено 0.4–5.38 мг/л Al, 0.6–1.2 мг/л Fe, 0.15–0.5 мг/л Y.

Для удаления избытка щавелевой кислоты из конечного раствора Мейсом и соавт. [55] были описаны способы декарбоксилирования (добавление H_2O_2 в 6 М HCl при 80°C , сушка реакционной смеси при комнатной температуре в вакууме) и вакуумной сублимации (комнатная температура, 26.7 мПа). Однако следует отметить, что растворы ^{89}Zr после декарбоксилирования и сублимации показали различную эффективность комплексо-

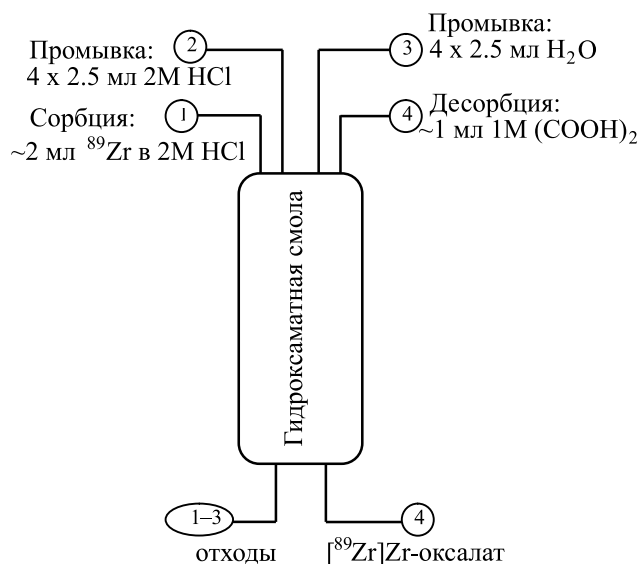


Рис. 7. Схема получения $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-оксалата}]$ на гидроксаматной смоле.

Таблица 5. Методы получения $[^{89}\text{Zr}]\text{ZrCl}_4$

Анионит	Элюент	Выход	Коэффициент очистки по Y	Ссылка
AG MP-1M (Cl ⁻)	7.5 мл 6 М HCl	84 ± 4%	3.1×10^5	[108]
	5 мл 6 М HCl + 0.33 мМ NaF	96.2 ± 1.9%		
TBP Resin	1 мл 0.1 М HCl	89 ± 3%	1.5×10^5	[63]

образования с дефероксамином: ^{89}Zr , полученный сублимационным методом, образовывал комплексы с дефероксамином даже при очень низких концентрациях (выход > 90% при 10 мкМ дефероксамина), тогда как ^{89}Zr , полученный методом декарбокислирования, образовывал комплексы с низким выходом даже при высокой концентрации дефероксамина (выход < 60% при 10 мМ). Позже Голландом и соавт. [54] был предложен более простой метод с использованием анионообменного картриджа Sep-pak QMA. ^{89}Zr количественно улавливается на картридже Sep-pak QMA, после чего картридж промывают большим объемом воды (~40 мл). ^{89}Zr полностью элюируют 300–500 мкл 1.0 М HCl. Данный способ позволяет удалить более 99.8% $(\text{COOH})_2$ и широко используется для получения $[^{89}\text{Zr}]\text{ZrCl}_4$ из $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr}$ -оксалата [54, 60, 63, 113, 114]. Стоит отметить, что элюирование картриджа Sep-pak QMA также возможно изотоническим раствором NaCl, но с низким выходом (22–38% в 500 мкл 0.9% NaCl) [54]. Позже несколькими группами были описаны альтернативные способы получения растворов ^{89}Zr высокой химической и радионуклидной чистоты в форме $[^{89}\text{Zr}]\text{ZrCl}_4$ (табл. 5).

О'Хара и соавт. [108] использовали для получения $[^{89}\text{Zr}]\text{ZrCl}_4$ анионообменную смолу AG MP-1M (Cl⁻). Авторы рассмотрели возможность элюирования ^{89}Zr растворами HCl различной концентрации (0.1–9 М), при этом оптимальная концентрация HCl составила 6 М. Однако часть ^{89}Zr оставалась на колонке (14 ± 5%). Для повышения эффективности элюирования был использован комбинированный раствор 6 М HCl + 0.33 мМ NaF. Необходимо отметить, что присутствие ионов F⁻ в конечном растворе неприемлемо для РФП, поэтому авторы дополнили данный метод второй колонкой, заполненной гидроксаматной смолой, для получения ^{89}Zr в форме $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr}$ -оксалата (выход >90% в 0.3 мл 0.8 М $(\text{COOH})_2$ [107]).

Гравес и соавт. [63] исследовали возможность получения $[^{89}\text{Zr}]\text{ZrCl}_4$ на смолах UTEVA и TBP. Авторы отмечают, что, несмотря на высокие коэффициенты распределения при $C_{\text{HCl}} > 9$ М на обеих смолах, смола UTEVA характеризуется более медленной кинетикой сорбции. Наиболее высокая эффективность разделения была достигнута на смоле TBP Resin (выход 89 ± 3% в 1 мл 0.1 М HCl). Однако, согласно данным MP-AES-анализа, метод, основанный на смоле TBP Resin, показал более низкую эффективность очистки от примесных металлов, таких как Ni, Fe, Cr, Mn, Cu, по сравнению с двухстадийным методом, основанным на гидроксаматной смоле и картридже Sep-pak QMA. Важно отметить, что для работы с $[^{89}\text{Zr}]\text{ZrCl}_4$ при pH > 5 необходимо введение в раствор комплексонов для предотвращения гидролиза ^{89}Zr [54, 63, 114].

Поскольку оксалат циркония является потенциально токсичным, а хлорид циркония склонен к гидролизу, авторами настоящего обзора была предложена технология получения растворов ^{89}Zr в форме $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr}$ -цитрата [92]. Данный метод основан на использовании комбинации гидроксаматной смолы ZR Resin с хелатной смолой Chelex-100, которая при различных значениях pH способна выступать в качестве анионита, катионита или хелатора [115]. Результаты, полученные при изучении распределения U, Zr–Nb, Th, Mo, Te, Tc на смоле Chelex-100 (NH_4^+ -форма), свидетельствуют о том, что Zr имеет сравнительно низкие коэффициенты распределения (<30) при сорбции из разбавленных растворов серной, соляной, лимонной и винной кислот и высокий (>100) коэффициент распределения в случае 0.1 М щавелевой кислоты при pH < 1. При повышении значения pH коэффициенты распределения уменьшаются и достигают нуля при pH > 4, что позволяет проводить высокоэффективную десорбцию растворами солей различных карбоновых кислот [116, 117]. Данное свойство было использовано для разработки метода

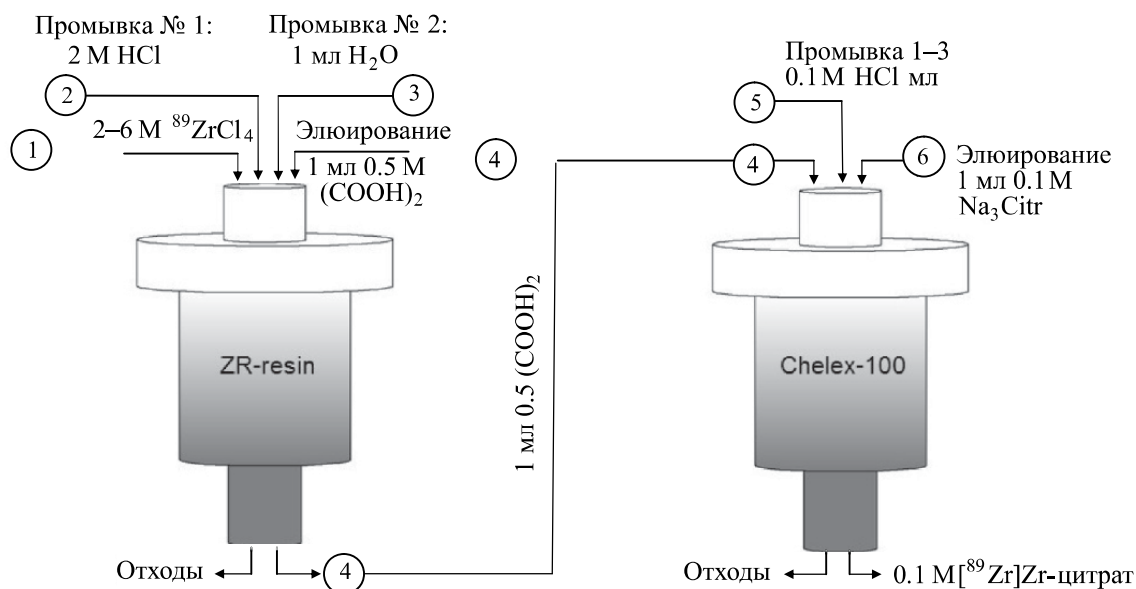


Рис. 8. Метод получения ^{89}Zr Zr-цитрата.

двухступенчатой очистки: на первой стадии проводится высокоселективная очистка на гидроксаматной смоле ZR-resin, после чего получаемый ^{89}Zr Zr-оксалат используется для сорбции на второй колонке со смолой Chelex-100. Элюирование ^{89}Zr проводится 0.1–1 М раствором цитрата натрия с высоким выходом (>90%) (рис. 8). Полученный раствор имеет концентрацию, близкую к изотонической, значения pH, близкие к физиологическим, стабилен не менее 14 сут и пригоден для синтеза РФП.

Одной из важнейших характеристик целевого РФП в настоящее время является эффективная молярная активность (ЭМА), поскольку инъекция РФП с низкой ЭМА может привести к насыщению целевых рецепторов избытком немеченого лиганда, что приведет к снижению качества диагностического исследования. Метод расчета ЭМА для ^{89}Zr основан, как правило, на титровании бифункционального хелатора дефероксамина (ДФО) и поэтому учитывает наличие любого металла, способного образовывать комплексы с ДФО [54, 106]. Стоит отметить, что данная величина является не идеальной для сравнения чистоты полученных растворов, поскольку зависит от параметров облучения. Экспериментально показано, что увеличение времени облучения, тока и энергии пучка приводит к увеличению ЭМА, равно как и увеличение толщины и/или массы мишени снижает ЭМА [71]:

$$\text{ЭМА} = \frac{Y \times \text{IC}}{2 \times C_{50\%}},$$

где Y – выход изотопа, МБк/(мкА·ч); IC – интегральный ток пучка, мкА·ч; $C_{50\%}$ – концентрация хелатора, необходимая для достижения 50%-ного выхода комплексообразования.

ЭМА также зависит от химической формы ^{89}Zr и присутствия эксципиентов. Сегодня эксперименты по определению ЭМА преимущественно выполнены с ^{89}Zr Zr-оксалатом, в то время как для ^{89}Zr Zr-хлорида получены лишь единичные данные (табл. 6).

Максимально высокая ЭМА (379 ± 23 ГБк/мкмоль) получена в настоящее время при фракционном элюировании ^{89}Zr Zr-оксалата с гидроксаматной смолой [71]. Необходимо отметить, что авторы лишь изредка публикуют данные по титрованию дефероксамина и не указывают итоговое значение ЭМА. Так, Голланд и соавт. [54] сообщают о достижении $C_{50\%}$ при концентрации ДФО ~ 9 пмоль (ЭМА 17.39–44.215 ГБк/мкмоль), Охара и соавт. [106] – $C_{50\%} \sim 10$ пмоль ДФОМ (44 ± 7 ГБк/мкмоль), Вутен и соавт. [56] – $C_{50\%} = 0.4$ нмоль DFO-NCS (4.0 ± 0.3 ГБк/мкмоль).

При обсуждении ЭМА необходимо подчеркнуть противоречивые данные, полученные для

Таблица 6. Сравнение ЭМА для различных форм ^{89}Zr

Форма ^{89}Zr	Метод получения	Метод измерения	ЭМА, ГБк/мкмоль	Ссылка
^{89}Zr]Zr-хлорид	TBP resin	Титрование ДОТА	0.085 ± 0.048	[63]
	Гидроксаматная смола + Ser-pak QMA	Титрование ДФО	0.518 ± 0.056	[60]
^{89}Zr]Zr-оксалат	Гидроксаматная смола	Титрование ДФО	33.7–84.6	[56]
		Титрование ДФО	0.2–13.1	[57]
		Титрование DFO-NCS	4.0 ± 0.3	[54]
		Титрование ДФО	17.4–44.2	[67]
			36.3 ± 2.3	[68]
			60 ± 70	[63]
			75 ± 8	[60]
			75.5–158.4	[118]
			105.0 ± 70.3	[71]
		51–379	[106]	
	Титрование ДФОМ	44 ± 7	[107]	
	AG MP-1M (Cl ⁻) + гидроксаматная смола	279 ± 61	[112]	
^{89}Zr]Zr-фосфат	Гидроксаматная смола	ICP-MS	41.2 ± 19.2	[112]

растворов ^{89}Zr]Zr-хлорида. В частности, Гравес и соавт. [63] наблюдали отличающиеся значения ЭМА для ^{89}Zr]Zr-хлорида, которые были получены различными методами: один образец был получен конверсией ^{89}Zr]Zr-оксалата в ^{89}Zr]Zr-хлорид на картридже Ser-pak QMA (518 ± 56 МБк/мкмоль), второй – на смоле TBP-Resin (85 ± 48 МБк/мкмоль). Для определения ЭМА использовали хелатор ДОТА, и реакцию комплексообразования проводили в достаточно жестких условиях (рН 5.0–7.5, 90°C, 45 мин), однако авторы отмечают значительный гидролиз ^{89}Zr]Zr-хлорида, а природа различий между образцами остается невыясненной. Еще одним примером является работа [60], в которой сообщается о близких значениях ЭМА для ^{89}Zr]Zr-оксалата (75.5–158.4 ГБк/мкмоль) и ^{89}Zr]Zr-хлорида, полученного на картридже Ser-pak QMA (33.7–84.6 ГБк/мкмоль). Кроме того, авторы указывают, что в конечном растворе ^{89}Zr]Zr-хлорида были обнаружены оксалат-ионы (1.55 ± 0.37 мг/мл). Мы считаем, что данные различия ЭМА для ^{89}Zr]Zr-хлорида вызваны неполной очисткой от щавелевой кислоты на картридже Ser-pak QMA, поскольку присутствие даже следовых количеств щавелевой кислоты приводит к изменению хроматографического поведения ^{89}Zr]Zr-хлорида [92].

Таким образом, способы получения растворов ^{89}Zr значительно влияют на дальнейший синтез и эффективность РФП. Например, описано несколько противоречивых результатов доклинических исследований. Абу и соавт. [119] наблюдали накопление ^{89}Zr]Zr-хлорида в мягких тканях, а затем в скелете, тогда как Голланд и соавт. [54] отмечают высокое накопление ^{89}Zr]Zr-хлорида в печени. Аналогичным примером являются результаты, представленные в работах [35, 119]. Абу и соавт. [119] обнаружили высокое накопление ^{89}Zr]Zr-фосфата в печени (~60%/г) и селезенке, сохраняющееся в течение 6 сут. Однако данные, представленные Бансал и соавт. [35] показывают, что после внутривенного введения ^{89}Zr]Zr-фосфата накопление активности происходит главным образом в скелете. Наиболее вероятным объяснением данных фактов является присутствие ^{89}Zr в коллоидной форме. Таким образом, помимо исследования методов получения радионуклида необходим тщательный подход к разработке и поэтапному контролю качества как исходных субстанций, так и готовых РФП на основе ^{89}Zr , поскольку даже для радионуклидов, которые уже прочно вошли в мировую клиническую практику, например, ^{68}Ga , все же существуют некоторые неясности и особенности в анализе радиохимической чистоты его препаратов [120].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается значительный прогресс в области разработки и синтеза РФП на основе ^{89}Zr . Несмотря на многообещающие результаты, полученные при проведении клинических и доклинических исследований, имеется ряд проблем, связанных со сложностью выделения, хелатирования, синтеза конъюгатов и контроля качества полученных РФП. Использование гидроксаматных смол значительно упростило технологию получения растворов ^{89}Zr , позволяя эффективно очищать ^{89}Zr от мишенного иттрия и различных металлических примесей, однако данный метод имеет существенный недостаток – основным элюентом является щавелевая кислота. В связи с этим весьма перспективной химической формой для синтеза РФП и является цитрат циркония-89. Мы надеемся, что разработка технологии получения исходных растворов даст толчок к развитию технологии РФП ^{89}Zr в целом, и разработанные препараты займут свое место в клинической практике.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeglis B.M., Lewis J.S. // Dalton Trans. 2011. Vol. 40, N 23. P. 6168–6195.
2. Holland J.P., Williamson M.J., Lewis J.S. // Mol. Imaging. 2010. Vol. 9, N 1. P. 7290–2010.
3. Sánchez-Crespo A., Andreo P., Larsson S.A. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2004. Vol. 31, N 1. P. 44–51.
4. Conti M., Eriksson L. // EJNMMI Physics. 2016. Vol. 3, N 1. P. 8.
5. Disselhorst J.A., Brom M., Laverman P. // J. Nucl. Med. 2010. Vol. 51, N 4. P. 610–617.
6. Moses W.W. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. A. 2011. Vol. 648, N 1. P. 236–240.
7. Laboratoire National Henri Becquerel [Электронный ресурс] URL: <http://www.lnhb.fr/en/> (дата обращения: 1.02.2020).
8. Grignon C., Barbet J., Bardiès M., Carlier T. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. A. 2007. Vol. 571, N 1–2. P. 42–145.
9. National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory [Электронный ресурс] URL: <https://www.nndc.bnl.gov> (дата обращения: 1.02.2020).
10. Nayak T.K., Brechbiel M.W. // Bioconjugate Chem. 2009. Vol. 20, N 5. P. 825–841.
11. Lubberink M., Van Schie A., de Jong H.W. et al. // J. Nucl. Med. 2006. Vol. 47, N 8. P. 1375–1381.
12. Börjesson P.K., Jauw Y.W., Boellaard R. et al. // Clin. Cancer Res. 2006. Vol. 12, N 7. P. 2133–2140.
13. Börjesson P.K., Jauw Y.W., de Bree R. et al. // J. Nucl. Med. 2009. Vol. 50, N 11. P. 1828–1836.
14. Menke-van der Houven C.W., van Oordt E.C.G., Huisman M.C. et al. // Oncotarget. 2015. Vol. 6, N 30. P. 30384.
15. Pandit-Taskar N., O'Donoghue J.A., Durack J.C. et al. // Clin. Cancer Res. 2015. Vol. 21, N 23. P. 5277–5285.
16. Pandit-Taskar N., O'Donoghue J.A., Beylertgil V. et al. // Eur. J. Nucl. Med. 2014. Vol. 41, N 11. P. 2093–2105.
17. den Hollander M.W., Bensch F., Glaudemans A.W. et al. // J. Nucl. Med. 2015. Vol. 56, N 9. P. 1310–1314.
18. Lamberts L.E., Menke-van der Houven C.W., ter Weele E.J. et al. // Clin. Cancer Res. 2016. Vol. 22, N 7. P. 1642–1652.
19. Dijkers E.C., Kosterink J.G., Rademaker A.P. et al. // J. Nucl. Med. 2009. Vol. 50, N 6. P. 974–981.
20. Dijkers E.C., Oude Munnink T.H., Kosterink J.G. et al. // Clin. Pharmacol. Ther. 2010. Vol. 87, N 5. P. 586–592.
21. Gebhart G., Lamberts L.E., Wimana Z. et al. // Ann. Oncol. 2015. Vol. 27, N 4. P. 619–624.
22. Muylle K., Flamen P., Vugts D.J. et al. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2015. Vol. 42, N 8. P. 1304–1314.
23. Rizvi S.N., Visser O.J., Vosjan M.J. et al. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2012. Vol. 39, N 3. P. 512–520.
24. Gaykema S.B., Brouwers A.H., Lub-de Hooge M.N. et al. // J. Nucl. Med. 2013. Vol. 54, N 7. P. 1014–1018.
25. Bahce I., Huisman M.C., Verwer E.E. et al. // EJNMMI Res. 2014. Vol. 4, N 1. P. 35.
26. Oosting S.F., Brouwers A.H., van Es S.C. et al. // J. Nucl. Med. 2015. Vol. 56, N 1. P. 63–69.
27. van Asselt S.J., Oosting S.F., Brouwers A.H. et al. // J. Nucl. Med. 2014. Vol. 55, N 7. P. 1087–1092.
28. Viola-Villegas N.T., Sevak K.K., Carlin S.D. et al. // Mol. Pharmaceutics. 2014. Vol. 11, N 11. P. 3965–3973.
29. Vosjan M.J., Vercammen J., Kolkman J.A. et al. // Mol. Cancer Ther. 2012. Vol. 11, N 4. P. 1017–1025.
30. Nagengast W.B., Lub-de Hooge M.N., Oosting S.F. et al. // Cancer Res. 2011. Vol. 71, N 1. P. 143–153.
31. Hoeben B.A., Kaanders J.H., Franssen G.M. et al. // J. Nucl. Med. 2010. Vol. 51, N 7. P. 1076–1083.
32. Jacobson O., Zhu L., Niu G. et al. // Mol. Imaging Biol. 2011. Vol. 13, N 6. P. 1224–1233.

33. Charoenphun P., Meszaros L.K., Chuamsaamarkkee K. et al. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2015. Vol. 42, N 2. P. 278–287.
34. Sato N., Wu H., Asiedu K. O. et al. // Radiology. 2015. Vol. 275, N 2. P. 490–500.
35. Bansal A., Pandey M.K., Demirhan Y.E. et al. // EJNMMI Res. 2015. Vol. 5, N 1. P. 19.
36. Heneweer C., Holland J.P., Divilov V. et al. // J. Nucl. Med. 2011. Vol. 52, N 4. P. 625–633.
37. Heuveling D.A., Visser G.W., Baclayon M. et al. // J. Nucl. Med. 2011. Vol. 52, N 10. P. 1580–1584.
38. Ruggiero A., Villa C.H., Holland J.P. et al. // Int. J. Nanomed. 2010. Vol. 5, P. 783–802.
39. Kelihher E.J., Yoo J., Nahrendorf M. et al. // Bioconjugate Chem. 2011. Vol. 22, N 12. P. 2383–2389.
40. Deri M.A., Zeglis B.M., Francesconi L.C., Lewis J.S. // Nucl. Med. Biol. 2013. Vol. 40, N 1. P. 3–14.
41. Fischer G., Seibold U., Schirmacher R. et al. // Molecules. 2013. Vol. 18, P. 6469–6490.
42. Marquez-Nostra B.V., Viola N. The Radiopharmaceutical Chemistry of Zirconium-89 // Radiopharmaceutical Chemistry / Eds J. Lewis, A. Windhorst, B. Zeglis. Cham: Springer, 2019. P. 371–390.
43. Bhatt N.B., Pandya D.N., Wadas T.J. // Molecules. 2018. Vol. 23, N 3. P. 638.
44. Heskamp S., Raavé R., Boerman O. et al. // Bioconjugate Chem. 2017. Vol. 28, N 9. P. 2211–2223.
45. Vugts D.J., Van Dongen G. // Drug Discov. Today. 2011. Vol. 8, N 2–4. P. 53–61.
46. Audi G., Wapstra A.H., Thibault C. // Nucl. Phys. A. 2003. Vol. 729, N 1. P. 337–676.
47. Saha G.B., Porile N.T., Yaffe L. // Phys. Rev. 1966. Vol. 144, N 3. P. 962–971.
48. Kandil S.A., Spahn I., Scholten B. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2007. Vol. 65, N 5. P. 561–568.
49. Laforest R., Lapi S. E., Oyama R. et al. // Mol. Imaging Biol. 2016. Vol. 16, N 6. P. 952–959.
50. Lewis V.E., Zieba K.J. // Nucl. Instrum. Meth. 1980. Vol. 174, N 1–2. P. 141–144.
51. Semkova V., Bauge E., Plompen A.J.M., Smith D.L. // Nucl. Phys. A. 2010. Vol. 832, N 3–4. P. 149–169.
52. Omara H.M., Hassan K.F., Kandil S.A. et al. // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97, N 7. P. 467–471.
53. Kasbollah A., Eu P., Cowell S., Deb P. // J. Nucl. Med. Technol. 2013. Vol. 41, N 1. P. 35–41.
54. Holland J.P., Sheh Y., Lewis J.S. // Nucl. Med. Biol. 2009. Vol. 36. P. 729–739.
55. Meijs W.E., Herscheid J.D.M., Haisma H.J. // Appl. Radiat. Isot. 1994. Vol. 45, N 12. P. 1143–1147.
56. Wooten A., Madrid E., Schweitzer G.D. et al. // Appl. Sci. 2013. Vol. 3, N 3. P. 593–613.
57. Queern S.L., Aweda T.A., Massicano A.V.F. et al. // Nucl. Med. Biol. 2017. Vol. 50. P. 11–16.
58. Dabkowski A.M., Probst K., Marshall C. // AIP Conf. Proc. 2012. Vol. 1509, N 1. P. 108–113.
59. Tang Y., Shuntao L., Yang Y. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2016. Vol. 118. P. 326–330.
60. Lin M., Mukhopadhyay U., Waligorski G.J., Balatoni J.A. // Appl. Radiat. Isot. 2016. Vol. 107. P. 317–322.
61. Link J.M., Krohn K.A., Eary J.F. et al. // J. Label. Compd. Radiopharm. 1986. Vol. 23. P. 1297–1298.
62. Link J.M., Krohn K.A., O'Hara M.J. // Appl. Radiat. Isot. 2017. Vol. 122. P. 211–214.
63. Graves S.A., Kuttyreff C., Barrett K.E. et al. // Nucl. Med. Biol. 2018. Vol. 64–65. P. 1–7.
64. Dejesus O.T., Nickles R.J. // Appl. Radiat. Isot. 1990. Vol. 41, N 8. P. 789–790.
65. Ciarmatori A., Cicoria G., Pancaldi D. et al. // Radiochim. Acta. 2011. Vol. 99, N 10. P. 631–634.
66. Walther M., Gebhardt P., Grosse-Gehling P. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2011. Vol. 69, N 6. P. 852–857.
67. Scharli R.K., Price R.I., Chan S. et al. // AIP Conf. Proc. 2012. Vol. 1509, N 1. P. 101–107.
68. Ellison P.A., Valdovinos H.F., Graves S.A. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2016. Vol. 118, P. 350–353.
69. Zweit J., Downey S., Sharma H.L. // Appl. Radiat. Isot. 1991. Vol. 42, N 8. P. 199–201.
70. Kandil S.A., Scholten B., Saleh Z.A. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. Vol. 274, N 1. P. 45–52.
71. Alnahwi A., Tremblay S., Guérin B. // Appl. Sci. 2018. Vol. 8, N 9. P. 1579.
72. Verel I., Visser G.W., Boellaard R. et al. // J. Nucl. Med. 2003. Vol. 44, N 8. P. 1271–1281.
73. Rowshanfarzad P., Jalilian A., Sabet M. // Nukleonika. 2005. Vol. 50, N 3. P. 97–103.
74. Khandaker M.U., Kim K., Lee M.W. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. B. 2012. Vol. 271, P. 72–81.
75. Uddin M.S., Khandaker M.U., Kim K.S. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. B. 2008. Vol. 266, N 1. P. 13–20.
76. Levkovski V.N. Cross Sections of Medium Mass Nuclide Activation ($A = 40–100$) by Medium Energy Protons and Alpha Particles ($E = 10–50$ MeV). Moscow: Inter-Vesi, 1991.
77. Sharifian M., Sadeghi M., Alirezapour B. // Appl. Radiat. Isot. 2017. Vol. 127. P. 161–165.
78. Taghilo M., Kakav T., Rajabifar S., Sarabadani P. // Int. J. Phys. Sci. 2012. Vol. 7, N 9. P. 1321–1325.
79. Mustafa M.G., West H.L., Jr., O'Brien H. et al. // Phys. Rev. 1988. Vol. 38, N 4. P. 1624.
80. Infantino A., Cicoria G., Pancaldi D. et al. // Appl.

- Radiat. Isot. 2011. Vol. 69, N 8. P. 1134–1137.
81. Uddin M. S., Baba M., Hagiwara M. et al. // Radiochim. Acta. 2007. Vol. 95, N. 4. P. 187–192.
82. Manenti S., Haddad F., Groppi F. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. B. 2019. Vol. 458. P. 57–60.
83. Lebeda O., Štursa J., Ráliš, J. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. B. 2015. Vol. 360. P. 118–128.
84. Shannon R. D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. Vol. 32, N 5. P. 751–767.
85. Соловкин А.С., Цветкова З.Н. // УСПЕХИ ХИМИИ. 1962. Т. 31, N 11. С. 1394–1416.
86. Ekberg C., Källvenius G., Albinsson Y., Brown P. L. // J. Solution Chem. 2004. Vol. 33, N 1. P. 47–79.
87. Mayer A., Bradshaw G. // Analyst. 1952. Vol. 77, N 918. P. 476–483.
88. Benedict J.T., Schumb W.C., Coryell C.D. // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76, N. 8. P. 2036–2040.
89. Aja S.U., Wood S.A., Williams-Jones A.E. // Appl. Geochem. 1995. Vol. 10, N 6. P. 603–620.
90. Ryabchikov D.I., Marov I.N., Ermakov A.N., Belyaeva V.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. Vol. 26, N 6. P. 965–980.
91. Thomas A.W., Owens H.S. // J. Am. Chem. Soc. 1935. Vol. 57, N 10. P. 1825–1828.
92. Larenkov A., Bubenschikov V., Makichyan A. et al. // Molecules. 2019. Vol. 24, N 8. P. 1534. doi: 10.3390/molecules24081534.
93. Kobayashi T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H. // J. Nucl. Sci. Technol. 2009. Vol. 46, N 2. P. 142–148.
94. Bunney L.R., Ballou N.E., Pascual J., Foti S. // Anal. Chem. 1959. Vol. 31, N 3. P. 324–326.
95. Wish L. // Anal. Chem. 1959. Vol. 31, N 3. P. 326–330.
96. Coleman G.H. The Radiochemistry of Plutonium, National Academy of Sciences, National Research Council, 1965.
97. Nelson F., Murase T., Kraus K.A. // J. Chromatogr. 1964. Vol. 13. P. 503–535.
98. Das S.S., Chattopadhyay S., Barua L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 313, N 3. P. 1–5.
99. Ivanov P. I., Jerome S. M., Bozhikov G. A. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2014. Vol. 90. P. 261–264.
100. Dutta B., Maiti M., Lahiri S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 281, N 3. P. 663.
101. Mathev V.J., Khopkar S.M. // Chem. Anal. 1997. Vol. 42, N 5. P. 651–658.
102. Lahiri S., Mukhopadhyay B., Das N.R. // Appl. Radiat. Isot. 1997. Vol. 48, N 7. P. 883–886.
103. Lahiri S., Mukhopadhyay B., Das N.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. Vol. 218, N 2. P. 229–231.
104. Baroncelli F., Grossi G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27, N. 5. P. 1085–1092.
105. Guérard F., Lee Y.S., Tripier R. et al. // Chem. Commun. 2013. Vol. 49, N 10. P. 1002–1004.
106. O'Hara M.J., Murray N.J., Carter J.C. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2018. Vol. 132. P. 85–94.
107. O'Hara M.J., Murray N.J., Carter J.C. et al. // J. Chromatogr. A. 2018. Vol. 1567. P. 37–46.
108. O'Hara M.J., Murray N.J., Carter J.C., Morrison S.S. // J. Chromatogr. A. 2018. Vol. 1545. P. 48–58.
109. ZR Resin: Product sheet. Triskem International. P. 2–4.
110. TrisKem International, posters and presentations [Электронный ресурс] URL: <https://www.triskem-international.com/posters-and-presentations.php> (дата обращения: 1.02.2020).
111. Pandya D.N., Bhatt N., Yuan H. et al. // Chem. Sci. 2017. Vol. 8. P. 2309–2314.
112. Pandey M.K., Bansal A., Engelbrecht H.P. et al. // Nucl. Med. Biol. 2016. Vol. 43, N 1. P. 97–100.
113. Baur B., Andreolli E., Al-Momani E. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 299, N 3. P. 1715–1721.
114. Severin G.W., Jorgensen J.T., Wiehr S. et al. // Nucl. Med. Biol. 2015. Vol. 42, N 4. P. 360–368.
115. Schmuckler G. // Talanta. 1965. Vol. 1, N 3. P. 281–290.
116. El-Sweify F.H., Shabana R., Abdel-Rahman N., Aly H.F. // Radiochim. Acta. 1985. Vol. 38, N 4. P. 211–214.
117. El-Sweify F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. Vol. 222, N 1–2. P. 55–59.
118. Pandey M. K., Engelbrecht H. P., Byrne J. F. et al. // Nucl. Med. Biol. 2014. Vol. 41, N 4. P. 309–316.
119. Abou D.S., Ku T., Smith-Jones P.M. // Nucl. Med. Biol. 2011. Vol. 38, N 5. P. 675–681.
120. Ларенков А.А., Марук А.Я., Кодина Г.Е. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 535–542.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТРАДИАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В БЕНЗИНАХ

© 2021 г. Л. Ю. Джаббарова*, И. И. Мустафаев

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, AZ 1143, Баку, Азербайджан

**e-mail: clala@mail.ru*

Получена 11.02.2020, после доработки 05.04.2020, принята к публикации 09.04.2020

Расширяется применение органических материалов: полимеров, смазок, топлив в условиях эксплуатации, когда они подвергаются воздействию ионизирующих излучений, в условиях работы атомных и термоядерных реакторов, ускорителей электронов, в условиях космического пространства. В качестве объекта исследования использовали образцы бензина АИ-92. Лабораторные исследования проводили на гамма-источнике ^{60}Co при мощности дозы $P = 0.18$ Гр/с при комнатной температуре при поглощенных дозах в диапазоне $D = 15\text{--}150$ кГр. Исследовано воздействие ионизирующего излучения на структурно-групповой состав бензина в статических условиях по обычной методике до и после облучения, а также на плотность, вязкость, иодное число и другие технические характеристики бензина при различных поглощенных дозах при комнатной температуре. Результаты таких исследований позволяют оценить радиационную стойкость топлив, выяснить влияние облучения на общий состав топлив и возможные изменения их качества.

Ключевые слова: бензин, радиолиз, ИК спектр, газы.

DOI: 10.31857/S0033831121030126

ВВЕДЕНИЕ

Связь между химическим составом топлива и его способностью сохранять свои свойства в условиях хранения и эксплуатации еще недостаточно хорошо изучена. Прогресс в некоторых новейших областях техники определяется в значительной степени способностью материалов работать в условиях облучения. Методы, применяемые для определения радиационной стабильности, основаны на облучении продукта и последующем определении произошедших в нем изменений. Известно, что основной причиной малой стабильности является наличие в топливе непредельных соединений. Влияние радиационного излучения на нефтяные топлива ранее было изучено в работах [1–6].

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных изучению действия ионизирующих излучений на различные углеводороды, минеральные и синтетические масла и смазки, что позволило установить общие закономерности радиолиза органических материалов.

Исследовалось радиационно-термическое облучение жидкостей с высокой концентрацией углеводородов $\text{C}_{15}\text{--}\text{C}_{22}$ с низким количеством полициклических ароматических углеводородов. Результаты показали низкие уровни изомеризации и высокие темпы полимеризации наряду с низким выходом легких фракций при низких значениях дозы. Молекулярная масса фракции бензина увеличивается. Увеличивается разрушение керосинов в середине молекул при увеличении мощности дозы. Это повышает вероятность алкилированной радикальной перекombинации с последующим формированием керосиновых молекул, более легких, чем разрушенные молекулы, но более тяжелых, чем молекулы бензина [7].

Рассмотрены превращения углеводородов ароматической нефти под действием ионизирующих излучений. Превращение углеводородов под действием ионизирующих излучений происходит в результате распада молекул углеводородов в первичном процессе и образования конечных молекулярных продуктов в результате реакций радикалов. Про-

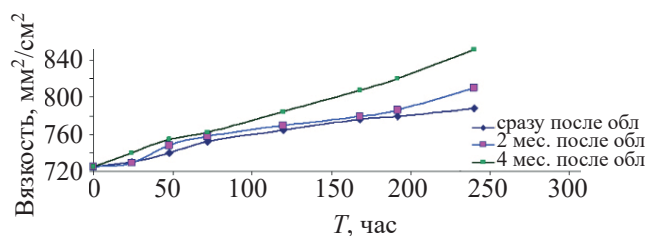


Рис. 1. Влияние гамма-излучения на плотность бензина АИ-92 при различных поглощенных дозах сразу после облучения, через 2 и 4 месяца после облучения.

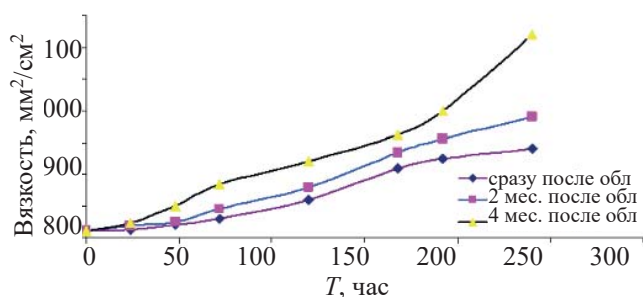


Рис. 2. Влияние гамма-излучения на вязкость бензина АИ-92 при различных поглощенных дозах сразу после облучения, через 2 и 4 месяца после облучения.

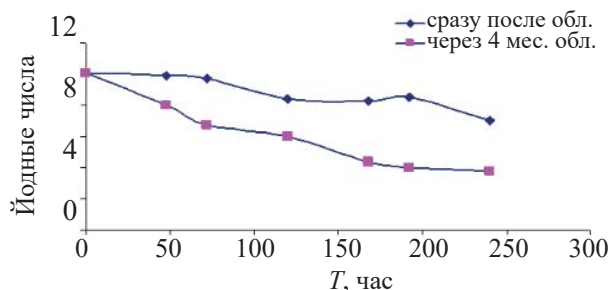


Рис. 3. Изменение иодного числа бензина АИ-92 сразу после гамма-облучения и через 4 месяца после облучения.

цессы трансформации зависят от состава углеводородов, строения молекул органических веществ и окружающей обстановки [8].

Воздействие электронного пучка на нефть с высоким содержанием ароматических углеводородов приводит к увеличению вязкости. Ароматические углеводороды сшиваются в полифенилены, что приводит к увеличению вязкости нефти [9].

Было исследовано расщепление смеси керосинов C_{17} – C_{120} при 350–370°C электронным лучом. Режим реакции подразумевал одновременное облучение промышленного сырья и быструю дистилляцию продуктов фрагментации из зоны излучения. Продукт перегонки был смесью 61.5 мас%

алканов и 38.5 мас% алкенов. Фракция бензина в конденсате составляла 32.3 мас%. Состав продукта может быть изменен в зависимости от геометрических параметров оборудования для реакции и температурного распределения в реакторе [10].

Исследовали радиолит в жидких углеводородах при пониженных температурах. Показано, что цепные реакции деградации углеводорода могут продолжаться без тепловой активации при больших дозах ионизирующего излучения. В этом процессе реакции инициирования цепи вызваны только действием радиации. Экспериментальная проверка позволила наблюдать за реакциями расщепления цепи при низких температурах в высоковязкой нефти [11].

Целью данной работы является исследование влияния радиационного излучения на некоторые технические характеристики бензина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы бензинов АИ-92 и АИ-95 по 100 мл в колбах облучали на гамма-источнике ^{60}Co типа МРХ γ -30 с мощностью дозы $P = 0.18$ Гр/с до поглощенных доз $D = 15$ – 150 кГр. Мощность дозы γ -излучения определяли этиленовым и ферросульфатным дозиметрами, результаты которых согласуются в пределах 12–15%. Вязкость определяли по ГОСТ 33–66 вискозиметрами типа ВПЖ-2 согласно ГОСТ 10028–81. Иодные числа определяли на спектрометре Bruker МРА. Плотность определяли пикнометрами по ГОСТ 3900–85. ИК спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на спектрометре Varian 640-IR в диапазоне волновых чисел 4000–400 см^{-1} . Образцы снимали в виде пленок толщиной $d = 1$ мкм. Отнесение полос полученных спектров проводили, как описано в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали влияние поглощенной дозы излучения на изменение вязкости, плотности и иодных чисел бензина АИ-92 до и после радиолита в различных интервалах времени. Структурирование физически проявляется в жидкостях в изменении вязкости и плотности. Плотность косвенно характеризует химические свойства топлива, фракционный состав и испаряемость. Плотность исходного бензина АИ-92 0.725 $\text{г}/\text{см}^3$. На рис. 1–3 приведены изме-

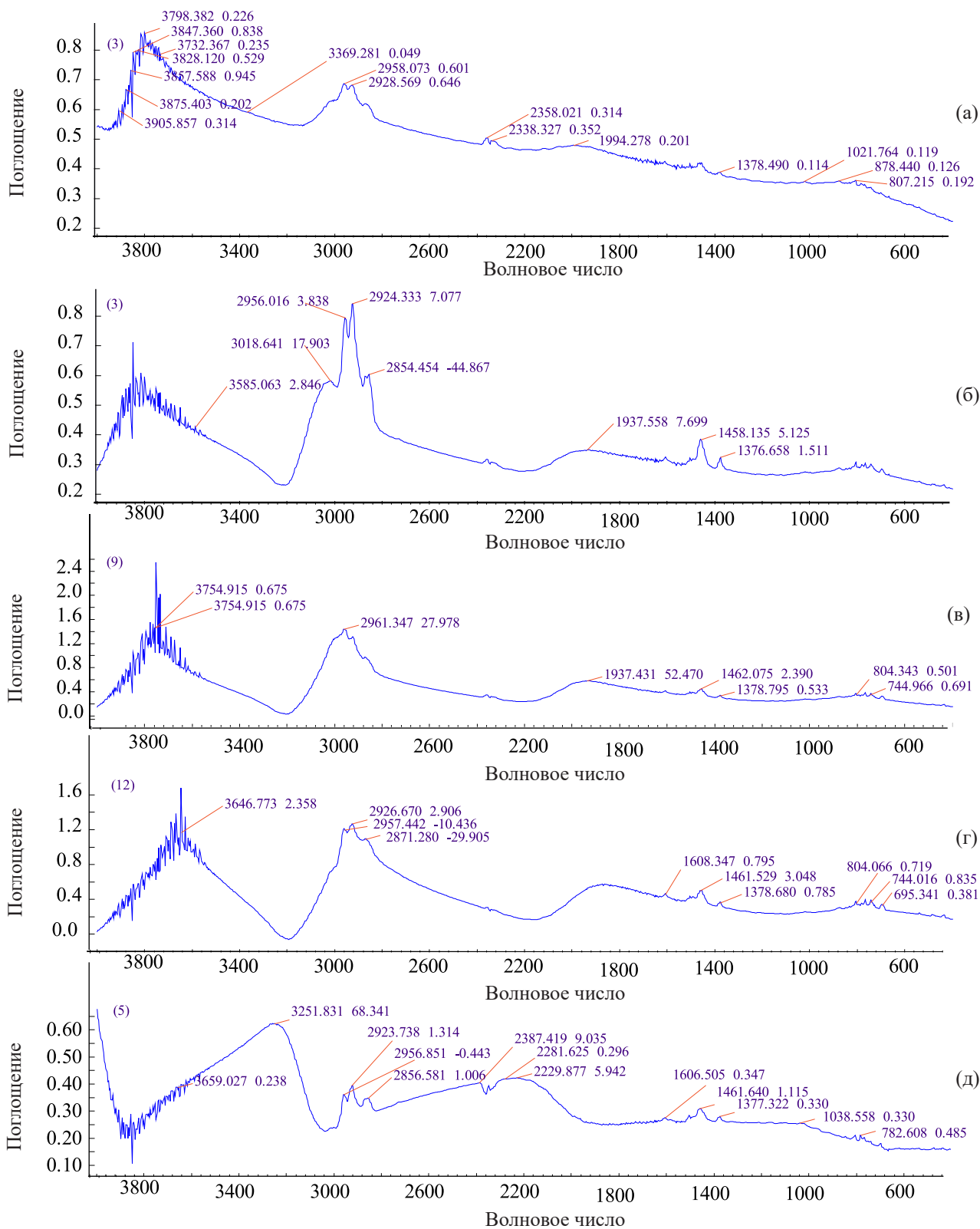


Рис. 4. ИК спектры исходного бензина (а), бензина, облученного в течение 96 (б), 120 (в), 168 (г) и 240 ч (д), а также бензина, выдержанного 4 месяца после облучения в течение 120 (е) и 240 ч (ж).

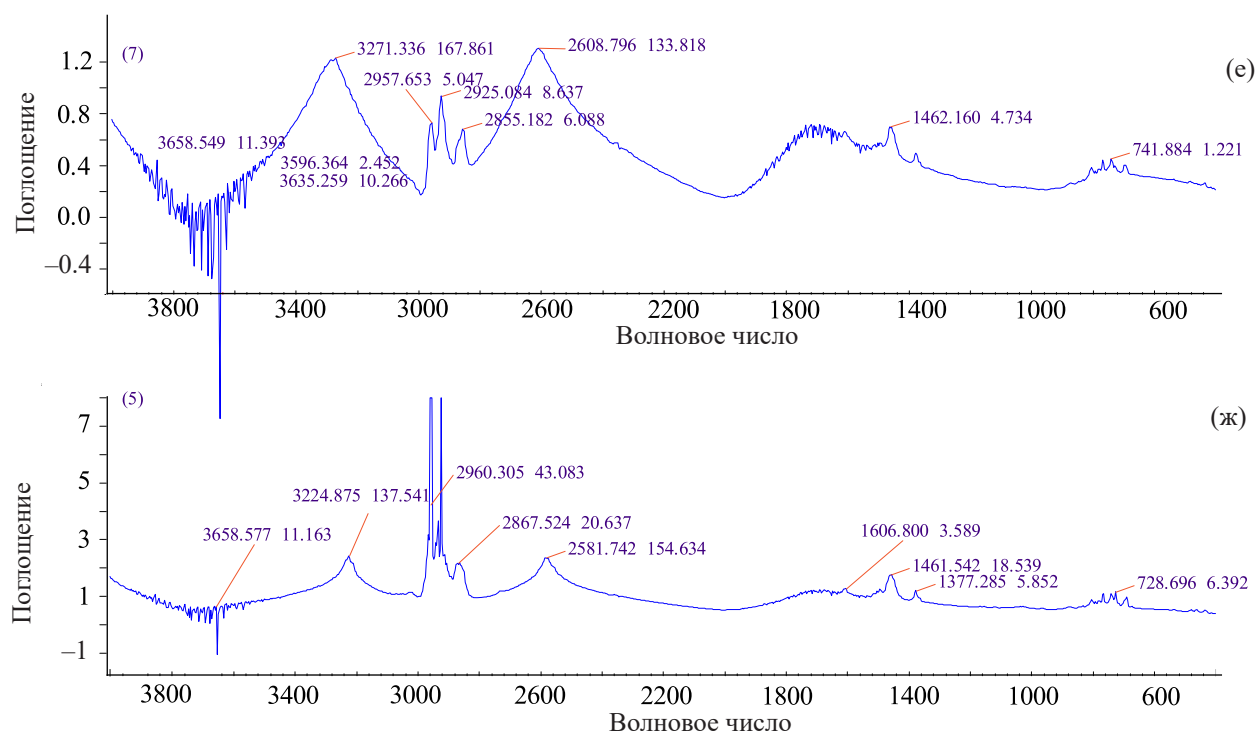


Рис. 4. (Продолжение).

нения плотности, вязкости и иодного числа бензина до и после радиолитиза при различных поглощенных дозах сразу после излучения и по истечении 4 месяцев после излучения.

На рис. 4 представлены результаты ИК спектроскопических исследований образцов бензина АИ-92.

В ИК спектрах исходного бензина АИ-92 (без облучения) наблюдаются внеплоскостные деформационные колебания группы С–Н в области 1000–650 см⁻¹, колебания конденсированных гетероциклов (1021 см⁻¹), деформационные колебания группы СН₃ (1380–1370 см⁻¹), колебания связей N–H в аммониевых солях (2500–2300 см⁻¹), колебания связей С–Н в алканах (2975–2950 см⁻¹) и колебания групп О–Н (3300–2500 см⁻¹).

Сразу после 120-часового облучения усиливается интенсивность полос, отвечающих связям С–Н в алканах (1462, 2975–2950 см⁻¹). Интенсивность полос валентных колебаний групп О–Н, связанных водородными связями (3224 см⁻¹), увеличивается почти в 2 раза с увеличением времени облучения до 240 ч. Интенсивность полос колебаний связей С–Н в алканах (2975–2950 см⁻¹) увеличились по сравнению с исходным бензином два раза после облуче-

ния в течение 120 ч и выдержки в течение 2 месяцев и в восемь раз после облучения в течение 240 ч и выдержки в течение 4 месяцев.

Выяснение влияния гамма-излучения на состав моторных топлив – очень важная задача любого исследования, направленного на установление связи между составом топлива и его радиационной стойкостью. Под действием радиоактивных излучений в топливах происходит ионизация среды. Образуются полимеры как продукты рекомбинации радикалов в результате крекинга, дегидрирования, изомеризации и полимеризации углеводородов. В присутствии кислорода эти процессы усиливаются и приобретают окислительный характер.

При исследовании влияния ионизирующего излучения на органические материалы выделяют два периода – сразу после облучения и постраниационный эффект. Изменения, происходящие в момент радиолитиза, могут иметь обратимый или необратимый характер. Обратимые эффекты зависят от мощности дозы. Необратимые изменения свойств материалов зависят от поглощенной дозы, температуры и сохраняются после радиолитиза, вызывая химические превращения молекул. Под действием радиолитиза происходит одновременно структуриро-

вание органических веществ – сшивание линейных молекул или полимеризация, ведущие к увеличению молекулярной массы, и их расщепление, сопровождающееся уменьшением молекулярной массы. В той или иной степени расщепление протекает всегда, поскольку при радиолизе всех органических веществ выделяется газ. При низкотемпературном радиолизе и низких степенях конверсии углеводорода главной реакцией является дегидрогенизация [13]. Структурирование физически проявляется в жидкостях в изменении вязкости и плотности. Плотность косвенно характеризует фракционный состав и испаряемость. Увеличение плотности бензина при облучении влияет на характеристики выхлопных газов. Топлива высокой плотности вследствие большой дальности топливного факела, попадая на днище поршня и зеркало цилиндра, способствуют увеличению скорости изнашивания деталей, повышению нагароотложений и тепловых напряжений. Количество разложившегося углеводорода увеличивается с увеличением интенсивности облучения и суммарной дозы облучения. Одним из важных характеристик топлива является вязкость. Вязкость изменяется тем сильнее, чем выше вязкость исходного материала и чем больше поглощенная доза излучения. Стабильность топлива определяется содержанием в них нестабильных продуктов, оцениваемых величиной иодного числа и фактических смол. Процессы, возникшие в связи с радиолизом, могут еще долго развиваться после прекращения облучения, что приводит к изменению состава бензина. В результате этого при температуре окружающего воздуха эксплуатационные свойства моторного топлива ухудшаются.

ВЫВОДЫ

В условиях наших экспериментов при гамма-радиолизе бензина при мощности дозы $P = 0.18$ Гр/с от гамма-источника ^{60}Co при комнатной температуре при различных поглощенных дозах $D = 15\text{--}150$ кГр ухудшаются все основные характеристики – плотность, вязкость, иодное число. Изменения продолжаются и по окончании облучения. Иодное число топлива уменьшается, так как непредельные углеводороды при гамма-радиолизе быстро окисляются и полимеризуются. Полимеризация приводит к увеличению плотности и смо-

лообразованию. Применение нефтепродуктов с большим содержанием смол приводит к образованию смолистых отложений во впускных патрубках и клапанах карбюраторных двигателей, закоксовыванию форсунок двигателей. Если вязкость будет выше или ниже установленных пределов, то работа топливоподающей аппаратуры нарушится, после чего нарушится смесеобразование и сгорание топлива. Необходимо подобрать такой состав нефтяных топлив, который будет лучше противостоять действию радиоактивного облучения путем изменения углеводородного состава нефтепродуктов за счет незначительных изменений состава и введения присадок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джаббарова Л.Ю. // ХВЭ. 2019. Т. 53, № 6. С. 471–477.
2. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И. И., Акберов Р.Я. и др. // Междунар. журн. прикл. и фундам. исследований. 2019. С. 101–107.
3. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И. // ЖПС. 2018. Т. 85. С. 634–638.
4. Jabbarova L., Mustafayev I. // J. Energy, Environ. Chem. Eng. 2017. Vol. 4. P. 62–66.
5. Jabbarova L., Mustafayev I. // J. Energy, Environ. Chem. Eng. 2017. Vol. 2. P. 41–45.
6. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Меликова С.З. // Междунар. журн. прикл. и фундам. исследований. 2017. С. 239–243.
7. Zaykin Y.A., Zaykina R.F., Mirkin G. // Radiat. Phys. Chem. 2003. Vol. 67. P. 305–309.
8. Ismailova M.K. // Adv. Sci. Technol. 2019. Vol. 15. P. 23–24.
9. Савиных Ю.В., Орловский В.М., Лоскутова Ю.В. // Изв. вузов. Физика. 2015. ТОМ 58. С. 131–134.
10. Metreveli A.K., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2016. Vol. 50, N 2. P. 97–100.
11. Zaikin Y.A. // Radiat. Phys. Chem. 2008. Vol. 77, N 9. P. 1069–1073.
12. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органич. соединений (справ. материалы) 2012. С 54.
13. Пикаев А.К. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 440.