ISSN 0033-8311
Том 65, Номер 1 Январь - Февраль 2023

РАДИОХИМИЯ

www.sciencejournals.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 1, 2023

Поведение плутония (V) в водных растворах
А. А. Бессонов, В. П. Шилов 3

Комплексы An(VI) с анионами фумаровой кислоты
М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова, А. М. Федосеев 17

Влияние катион-катионных комплексов на окисление урана(IV) кислородом в водных растворах
В. П. Шилов, А. М. Федосеев 23

Сравнение баз данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ
И. В. Пешкичев, И. Р. Макеева 30

Термодинамическое моделирование термических процессов с участием актинидов (U, Am, Pu) при нагреве радиоактивного графита в смеси паров воды и кислорода
Н. М. Барбин, Н. О. Девяткин, Д. И. Терентьев, А. М. Кобелев 36

Экстракция актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов комплексами карбамоилметилфосфиноксидов с бис[(трифторметил)сульфонил]имидом
А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, Г. В. Костикова, А. М. Федосеев 41

Влияние природы разбавителя на экстракцию Eu(III), Am(III) и Cm(III) N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамидом из азотнокислых растворов
В. Э. Шаров, Г. В. Костикова 47

Экстракционное извлечение и разделение редких и радиоактивных элементов 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-оном при переработке фосфогипса
А. М. Сафиулина, А. А. Семенов, А. В. Лизунов, И. Г. Лесина, Е. И. Горюнов, И. Б. Горюнова, Г. В. Бодрин, В. К. Брель, С. М. Аксенов, И. Г. Тананаев 54

Синтез, физико-химические и адсорбционные свойства фосфатов Ti–Ca–Mg
А. И. Иванец, И. Л. Шашкова, Н. В. Китикова, М. В. Маслова, Н. В. Мудрук, В. В. Милютин 61

Статика и кинетика сорбции ионов La(III), Ce(III), U(VI) наноструктурированным композитом Al_2O_3||C
Е. В. Поляков, И. В. Волков, В. Н. Красильников, А. А. Иошин 70

Экзотермические процессы в азотнокислых растворах, содержащих ацетогидроксамовую кислоту
Е. В. Белова, Е. Р. Назин, В. В. Калистратова, А. С. Объедков 83

Стронций-селективные сенсоры с мембранами на основе ди-*трет*-бутилдициклогексано-18-краун-6
Ю. Е. Ермоленко, В. В. Тимошенко, А. А. Бречалов, В. В. Ерёмин, Е. О. Калинин, Д. С. Калягин, И. В. Смирнов 89

Формы нахождения ^{210}Po и ^{210}Pb в радиоактивно загрязненных почвах
Л. М. Шапошникова, Н. Г. Рачкова 93

Галина Владимировна Мясоедова (20.07.1929–10.01.2023)

10 января 2023 г. ушла из жизни Галина Владимировна Мясоедова, доктор химических наук, одна из старейших сотрудников Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Галина Владимировна окончила физико-химический факультет Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева в 1953 г. и была принята на работу в ГЕОХИ в лабораторию органических реагентов. Под руководством д.х.н. В.В. Кузнецова Г.В. Мясоедова занималась поиском соосадителей для редких элементов, ею исследован механизм и разработаны методы концентрирования In, Tl, Ga, РЗЭ. Кандидатская диссертации на тему: «Соосаждение элементов третьей группы с органическими соосадителями» была успешно защищена в 1961 г.

Область ее научных интересов – получение и исследование новых сорбционных материалов и создание на их основе эффективных способов извлечения, разделения и концентрирования различных групп элементов в аналитической химии и радиохимии. В результате многолетних работ Г.В. Мясоедовой с сотрудниками синтезирован ряд новых комплексообразующих сорбентов ПОЛИОРГС, в том числе в виде волокон нового типа («наполненных волокнистых материалов»), селективных по отношению к благородным, тяжелым, редким и актинидным элементам. Разработаны новые эффективные методики определения указанных элементов в различных объектах, включающие сорбционное концентрирование и последующее определение атомно-эмиссионным, атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным, нейтронно-активационным, спектрофотометрическим и другими методами.

В 1984 г. опубликована монография Г.В. Мясоедовой и С.Б. Саввина «Хелатообразующие сорбенты», в которой изложены методы синтеза комплексообразующих сорбентов на основе различных полимерных матриц, описаны физико-химические и аналитические свойства сорбентов, указаны области их применения в аналитической химии. В 1988 г. Г.В. Мясоедова успешно защитила докторскую диссертацию «Комплексообразующие сорбенты: синтез, свойства и применение в неорганическом анализе».

С 2009 г. Г.В. Мясоедова работала в лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН. Этот период связан с разработкой и исследованием новых сорбционных материалов – твердофазных экстрагентов для извлечения и концентрирования радионуклидов из различных природных и технологических объектов, в том числе из растворов переработки отработавшего ядерного топлива. Одной из первых она начала комплексно изучать возможность использования для этих целей углеродных наноматериалов. Результатом этого стал ряд статей, в которых изучены новые типы твердофазных экстрагентов на основе углеродных нанотрубок «Таунит» и окисленного графена, модифицированных селективными азот- и фосфорсодержащими органическими реагентами, для извлечения актинидов и РЗЭ из азотнокислых растворов.

Г.В. Мясоедова являлась автором и соавтором более 200 научных работ, монографии, ряда обзоров в российских и международных журналах, ею получено более 30 авторских свидетельств и патентов. Работы неоднократно отмечались премиями, медалями и дипломами Президиума РАН, ВХО им. Д.И. Менделеева, ВДНХ (ВВЦ) и других организаций. Под ее руководством выполнен ряд дипломных работ, защищены 4 кандидатских диссертации.

Г.В. Мясоедова вела большую научно-организационную работу, являлась членом ученого совета ГЕОХИ и Научного совета РАН по аналитической химии, членом диссертационных советов в ГЕОХИ РАН и МГУ.

Светлая память и самые добрые воспоминания останутся в сердцах всех тех, кто ее знал и вместе с ней работал.

Коллеги, друзья

УДК 546.798.22

ПОВЕДЕНИЕ ПЛУТОНИЯ(V) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. А. А. Бессонов*, В. П. Шилов**

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

Поступила в редакцию 10.05.2022, после доработки 10.11.2022, принята к публикации 23.11.2022

Проанализированы опубликованные данные по способам получения Pu(V), формам существования в разных средах, комплексообразованию его с неорганическими и органическими лигандами, включая катион-катионные комплексы. Рассмотрены реакции диспропорционирования и реакции с окислителями и восстановителями в водных растворах и водно-органических средах, реакции восстановления в растворах, близких к нейтральным, на поверхности минеральных частиц, фото- и радиационно-химическое поведение. Среди нерешенных проблем – изучение устойчивости Pu(V) в растворах фторидов, H_3PO_4, паравольфрамата, некоторых гетерополисоединений, комплексонов, порфиринов, природных соединений, а также в системах ТБФ–разбавитель.

Ключевые слова: плутоний(V), растворы, формы существования, комплексы, потенциалы, окислительно-восстановительные реакции, кинетика.

DOI: 10.31857/S003383112301001X, **EDN:** OFVDHS

ВВЕДЕНИЕ

Пятивалентное состояние плутония в водных кислых и щелочных растворах термодинамически неустойчиво. Поэтому химия Pu(V) в водных средах исследована не столь обширно по сравнению с другими степенями окисления. В то же время знание химии водных растворов Pu(V) представляется весьма полезным. Pu(V) неизбежно возникает при восстановлении Pu(VI) или окислении Pu(IV). Выбор наиболее подходящих условий существования Pu(V) необходим при синтезе его соединений, при работе с экстракционными системами. Знание свойств иона Pu(V) позволяет прогнозировать его поведение в окружающей среде (гео- и биосфере).

В обзоре [1] обобщены свойства Pu(V), накопленные к началу XXI века, но рассмотрены они довольно кратко. С того времени появились работы, в которых предложен новый способ получения Pu(V), изучена структура гидратированного PuO_2^+ и устойчивость ионов Pu(V) в водных растворах, содержащих сильнокомплексующие лиганды, а также в водно-органических средах, исследованы восстановление и сорбция Pu(V) в растворах, близких к нейтральным, на поверхности минеральных частиц. Восполнить возникший пробел в обобщении вновь накопленных результатов призван данный обзор. Чтобы картина была по возможности полной, в обзоре упомянуты ранние работы.

Способы получения Pu(V). Растворы Pu(V) можно приготовить электролитическим восстановлением Pu(VI) в 0.5 моль/л HCl и в солянокислом растворе при pH 2.25 [2] или в растворе $HClO_4$ (pH около 3) [1]. Потенциал рабочего электрода необходимо поддерживать на уровне 0.78 относительно нормального водородного электрода (НВЭ), необходимо также регулировать pH во время электролиза [1]. Электрохимическое восстановление при потенциале 0.18 В относительно НВЭ 1.9 ммоль/л Pu(VI) в растворе 0.1 моль/л K_2CO_3 и 1.3 ммоль/л Pu(VI) в растворе 1 моль/л K_2CO_3 приводит к выпадению $KPuO_2CO_3 \cdot nH_2O$ и $K_3PuO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ соответственно [3].

H_2 восстанавливает Pu(VI) до Pu(V) в растворах 0.5 моль/л HCl в присутствии платинированной платины [2]. При этом накапливаются Pu(IV)

и Pu(III) [2]. Для восстановления Pu(VI) до Pu(V) используются H_2O_2 (pH 3) [2], I^- (pH > 2) [2, 4], в слабокислых растворах гидразин, гидроксиламин, H_2SO_3 [2], гидрохинон [4], 8-оксихинолин, 8-оксихинолинсульфоновая кислота [5], ЭДТА [6], HNO_2 [1], N-алкилфенотиазин [7], а также эквивалентное количеством U(IV) [1]. При избытке Pu(VI) железо(II) восстанавливает его до Pu(V) [1].

В работе [8] описан сонохимический метод получения Pu(V) – действием ультразвука на слабокислый раствор Pu(VI) в атмосфере Ar–O_2.

Структура иона Pu(V). Из данных, представленных в обзоре [1], следует, что в растворе кислоты, не образующей комплексов (хлорной или трифторсульфоновой), Pu(V) существует в виде иона плутоноила PuO_2^+aq. По оценке, эффективный заряд центрального атома составляет 2.2+. PuO_2^+ представляет собой *транс*-диоксокатион, что установлено на основе рентгенографического исследования соединения $KPuO_2CO_3$. Пара Pu(VI)/Pu(V) обратима, окислительно-восстановительный потенциал ее не зависит от концентрации ионов водорода (за исключением области гидролиза). Структурный анализ растворов, использующий EXAFS-спектроскопию, позволил определить число координированных молекул воды (n) и расстояние Pu–O в аква-ионе. EXAFS-данные показывают наличие двух коротких связей Pu=O длиной 1.81(1) Å, относящихся к *транс*-диоксоиону. К атому плутония координированы четыре молекулы воды, при этом длина связи Pu–O составляет 2.47(1) Å [1]. Точно такие же длины связей для Pu–O и гидратное число 4 получены методом EXAFS в работе [8]. Но в работе [9] для PuO_2^+ и NpO_2^+ даны расстояния An=O 1.82 и 1.84 Å и расстояния An–O (вода) 2.51 и 2.53 Å соответственно. PuO_2^+ и NpO_2^+ в воде существуют в виде пентагидратированных ионов.

В дополнение к противоречивым результатам, полученных методом EXAFS, в работе [10] установлено, что интенсивность полос в спектрах поглощения твердых соединений и растворов Pu(V) близки друг к другу, координационным полиэдром атома плутония и в кристаллах, и в растворах является пентагональная бипирамида.

Формальные потенциалы пар Np(VI)/(V) и Pu(VI)/(V) [11] в растворах ацетонитрил–вода и этанол–вода, содержащих 0.01 моль/д $HClO_4$, снижаются одинаково с уменьшением доли воды до 10–12 и 3–4 моль/л H_2O в первом и втором растворителе соответственно. Это свидетельствует о том, что гидратные числа у An(VI) и An(V) одинаковые, у NpO_2^+ и PuO_2^+ гидратное число равно 5.

Спектроскопические свойства Pu(V). Оптический спектр поглощения ионов $PuO_{2\,aq}^+$ характеризуется наличием острых, но не очень интенсивных полос. Параметры двух из них для раствора 0.2 моль/л $HClO_4$ при 10°C приведены ниже [1].

λ_{max}, нм	Ширина полос на полувысоте, нм	ε, л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$
569	8.6	19
1131	32	21

Необходимо отметить, что при переходе к комплексующим средам, например, к раствору ЭДТА при pH 5 [12] или ацетата лития [13], вид полосы при 569 нм меняется мало, но полоса при λ 1100–1200 нм расщепляется на три компоненты.

В спектре комбинационного рассеяния (Раман-спектре) PuO_2^+ в 1 моль/л ClO_4^- наблюдается частотный сдвиг при 748 см$^{-1}$ [1].

Гидролиз и комплексообразование Pu(V). Методом потенциометрического титрования раствором щелочи для реакции (1) определена константа гидролиза:

$$PuO_2^+ + H_2O \leftrightarrow PuO_2OH + H^+, \quad (1)$$

$$K_{гидр} = [PuO_2OH][H^+]/[PuO_2^+]. \quad (2)$$

p$K_{гидр}$ = 9.73 ± 0.10 [1, 14]. Сообщается о существовании смешанных гидроксидно-карбонатных комплексов, таких как $PuO_2(OH)(CO_3)_2^{4-}$ или $PuO_2(OH)_2(CO_3)^{3-}$, но их константы устойчивости не определены [1]. Сведений о термодинамике гидролиза Pu(V) нет.

Низкий заряд PuO_2^+ (и эффективный заряд атома Pu +2.2) не способствует образованию устойчивых комплексов с одно- и двухзарядными анионами. Более высокой прочности следует ожидать от комплексов Pu(V) с анионами амино-N-поликарбоновых кислот.

В табл. 1 представлены опубликованные данные о прочности комплексов Pu(V) с анионами (A) разных классов, т.е. константы устойчивости β, где

$$\beta = [PuO_2A^{1-n}]/([PuO_2^+][A^{n-}]) \quad (3)$$

и β^0 – константы образования при ионной силе $I = 0$.

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов Pu(V) при 25°C

Ион (молекула)	Среда	*I*, моль/л	lgβ	lgβ^0	Ссылка
PuO_2Cl	NaCl	1.0	0.40 ± 0.07		[14]
$PuO_2SO_4^-$	$NaClO_4/Na_2SO_4$			1.26 ± 0.11	[14]
$PuO_2CO_3^-$		0.5	4.60 ± 0.04	5.12 ± 0.14	[1]
$PuO_2(CO_3)_2^{3-}$			7.5	5.025 ± 0.92	[1]
$PuO_2CO_3^-$	$NaClO_4$	0.37	4.433 ± 0.089	4.947 ± 0.099	[14]
$PuO_2(CO_3)_2^{3-}$	NaCl	0.37	6.435 ± 0.100	6.341 ± 0.100	[14]
$PuO_2(CO_3)_3^{5-}$	NaCl	0.37	7.735 ± 0.221	5.607 ± 0.162	[14]
$PuO_2HPO_4^-$	NH_4Cl	0.1	2.39 ± 0.04		[14]
$PuO_2CH_3CO_2^-$		1.0	1.58 ± 0.05		[14]
$PuO_2C_2O_4^-$		0.05	4.52		[15]
$PuO_2(C_2O_4)_2^{3-}$		0.05	7.38		[15]
$PuO_2C_2O_4^-$		0.1	3.88		[16]
$PuO_2(C_2O_4)_2^{3-}$		0.1	6.70		[16]
$PuO_2C_2O_4^-$		0.2	3.84		[16]
$PuO_2(C_2O_4)_2^{3-}$		0.2	6.78		[16]
PuO_2NO_3	0.9 M $NaNO_3$		–0.21 ± 0.10		[14]
PuO_2IDA^- [а]			6.2		[1]
PuO_2NTA^{2-} [б]			6.8		[1]
PuO_2Y^{3-} [в]	KCl	0.1	12.9 ± 0.1		[1]
PuO_2HY^{2-}		0.1	4.80 ± 0.01		[17]

[а] IDA – иминодиацетат.
[б] NTA – нитрилотриацетат.
[в] Y – этилендиаминтетраацетат.

Значения β немного растут по мере увеличения заряда аниона. Повышение ионной силы уменьшает значения β.

Кроме приведенных в табл. 1 комплексов имеется сообщение об образовании пероксидного комплекса Pu(V) [18]: 7.4×10^{-4} моль/л Pu(V) в растворе 1.5 моль/л NaOH + 0.25 моль/л H_2O_2 при 0°C. Из водных растворов получены кристаллические соединения, в состав которых входили формиат- [19], ацетат- [20], малонат- [21, 22] и фталат-ионы [23], что свидетельствует о существовании комплексных ионов Pu(V) с этими анионами.

Интересной особенностью ильных катионов пяти- и шестивалентных актинидов является их способность образовывать друг с другом и некоторыми катионами *d*- и *f*- элементов катион-катионные комплексы. При взаимодействии Pu(IV) с Cr(VI) в растворе $HClO_4$ возник катион $CrOPuO^{4+}$, который был выделен методом ионного обмена. При помощи фотоакустической спектроскопии оценили константу равновесия, равную 2.2 ± 1.5 л·моль$^{-1}$, для взаимодействия PuO_2^+ с UO_2^{2+} в растворе 6 моль/л $NaClO_4$ [1].

Термодинамические параметры Pu(V) и окислительно-восстановительные потенциалы пар плутониевых ионов

В водном растворе образование иона $PuO_{2\,aq}^+$ характеризуется следующими термодинамическими параметрами (T = 298.15 K): $\Delta_f G^0$ = –852.6 ± 2.9 кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_f H^0$ = –910.1 ± 8.9 кДж·моль$^{-1}$, S^0 = 1 ± 30 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ [1, 24] при условии $S^0(H^+_{aq})$ = 0 [24], кроме того, $\Delta_f S^0$ = –192.9 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Определение термодинамических данных для Pu(V) затруднительно из-за его реакции диспропорционирования во многих водных системах. В работе [25] показано, что можно моделировать поведение Pu(V) в растворах NaCl или $NaClO_4$, если использовать параметры ионного взаимодействия Питцера для Np(V) в таких растворах.

Стандартные потенциалы, E^0, пар PuO_2^{2+}/PuO_2^+, PuO_2^+/Pu^{4+} и Pu^{4+}/Pu^{3+} оцениваются величинами

Таблица 2. Формальные потенциалы пар, E^{ϕ}, В (относительно НВЭ)

Среда	VI/V	V/IV	IV/III	Ссылка
1 моль/л $HClO_4$	0.913(5)	1.172(8)	0.9821(5)	[1]
1 моль/л HCl	0.912	1.190	0.970	[1]
1 моль/л HNO_3	0.920	1.188	0.914	[1]
1 моль/л H_2SO_4	0.852	–	0.731	[26]
1 моль/л H_2SO_4 + 1 моль/л H_3PO_4	0.818	–	0.645	[26]
$K_{10}P_2W_{17}O_{61}$	0.916	1.74	–	[27]
0.05 моль/л Na_2CO_3	0.334			[28]
1 моль/л Na_2CO_3	0.35			[29]
2 моль/л Na_2CO_3	0.35			[30]
0.1 моль/л K_2CO_3	0.30			[3]
1 моль/л K_2CO_3	0.32	0.6		[3, 31]
1 моль/л NaOH	0.23 и 0.21	–	–	[32, 33]
4 моль/л NaOH	–	0.44	–	[32]
4 моль/л NaOH	–	0.26–0.29		[34]
10.1 моль/л NaOH	0.20	–	–	[35]
2.5 моль/л LiOH	0.2519	–	–	[36]

0.936(5), 1.031(10) и 1.047(4) В [24]. В табл. 2 приведены формальные потенциалы, E^{ϕ}, этих пар в растворах разного состава.

Окислительно-восстановительные реакции Pu(V)

Диспропорционирование Pu(V). Потенциал пары VI/V не зависит от концентрации H^+ (до начала гидролиза $PuO_2^{2+}{}_{aq}$), потенциал пары V/IV резко увеличивается с ростом $[H^+]$. В растворах с pH 3.5–7 Pu(V) становится кинетически устойчивым. В растворах с $[H^+] > 0.1$ моль/л протекает реакция

$$2PuO_2^+ + 4H^+ = Pu^{4+} + PuO_2^{2+} + 2H_2O. \quad (4)$$

Реакция (4) медленная, происходит с разрывом связей и перестройкой структуры.

Накопившийся Pu(IV) вступает в реакцию с Pu(V):

$$Pu^{4+} + PuO_2^+ = Pu^{3+} + PuO_2^{2+}. \quad (5)$$

Реакция (5) протекает в результате переноса электрона и сопровождается изменением гидратного окружения ионов плутония. Эти процессы быстрые, поэтому скорость реакции (5) выше скорости реакции (4). Реакция исчезновения Pu(V) описывается выражением

$$3PuO_2^+ + 4H^+ = Pu^{3+} + 2PuO_2^{2+} + 2H_2O. \quad (6)$$

Появление в растворе Pu^{3+} вызывает еще одну реакцию:

$$Pu^{3+} + PuO_2^+ + 4H^+ = 2Pu^{4+} + 2H_2O. \quad (7)$$

К концу процесса [Pu(V)] уменьшается, равновесие (5) смещается влево, стехиометрия реакции диспропорционирования передается уравнением (4).

Для расчета равновесных концентраций разных валентных форм плутония предложены алгебраические уравнения, учитывающие начальные концентрации участников процесса. Некоторые из уравнений можно найти в обзоре [1].

Кинетика диспропорционирования Pu(V) в растворах 0.2–1.0 моль/л $HClO_4$ при ионной силе 1.0 исследована в работе [37]. Pu(V) получали восстановлением Pu(VI) иодид-ионами. За реакцией наблюдали по изменению потенциала пары Pu(VI)/(V). В начальный момент скорость передается выражением

$$-d[Pu(V)]/dt = 3k'[Pu(V)]^2. \quad (8)$$

По найденным значениям k' при 25°C рассчитаны величины $k_4 = k'/[H^+] = (3.61 \pm 0.19) \times 10^{-3}$ л^2·моль$^{-2}$·с$^{-1}$. Энергия активации в диапазоне 10–35°C составляет 82 кДж·моль, $\Delta H^* = 79.5$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta S^* = -24.3$ Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}.

Для механизма реакции (4) предложена схема [37]

$$PuO_2^+ + H^+ \rightarrow PuO_2H^{2+} \text{ (быстро)}, \quad (9)$$

$$PuO_2H^{2+} + PuO_2^+ \rightarrow PuO_2H^+ + PuO_2^{2+} \text{ (медленно)}, \quad (10)$$

$$PuO_2H^+ \rightarrow Pu^{4+} \text{ (быстро)}. \quad (11)$$

Далее идет реакция (5), к концу процесса она протекает справа налево.

В растворе D_2O реакция (6) немного ускоряется [37]. Этот результат подтверждает перенос электрона в стадии (10).

Квантово-химические расчеты показали [38], что реакция (4) протекает через образование димера, за которым следует два протонирования при осевых атомах кислорода донорного актинил-иона. Перенос электрона происходит после первого протонирования.

В азотнокислых растворах диспропорционирование Pu(V) носит такой же характер, что и в хлорнокислых растворах. Например, в растворе 0.1–0.3 моль/л HNO_3 + 0.2 моль/л $NaNO_3$ и комнатной температуре Pu(V) получали по реакции Pu(VI) + H_2O_2 (pH 3–4). Константа скорости k' меняется от 0.2×10^{-3} до 0.95×10^{-3} л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ [39], $k = k'/[H^+]$ и составляет 2×10^{-3} и 3.2×10^{-3} л^2·моль$^{-2}$·с$^{-1}$ соответственно.

Диспропорционирование Pu(V) изучено в растворах 1–2 моль/л HNO_3 + 5–50 ммоль/л $H_2C_2O_4$ [40]. Ионную силу I = 2 поддерживали добавлением KNO_3. В этих растворах Pu(IV) связывается в оксалатный комплекс, равновесие (5) сдвинуто влево, Pu(V) существует в виде PuO_2^+·aq. Реакция (7) исключается. При завершении процесса Pu(V) переходит в Pu(IV) и Pu(VI). За реакцией следили по накоплению Pu(IV). Скорость описывается уравнением

$$-d[Pu(V)]/dt = 2k'[Pu(V)]^2. \quad (12)$$

В растворе 1 моль/л HNO_3 + 1 моль/л KNO_3 + 5–50 ммоль/л $H_2C_2O_4$ (25°C) $2k' = 4.72 \times 10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$, или $k = k'/[H^+] = 2.36 \times 10^{-3}$ л^2·моль$^{-2}$·с$^{-1}$, что ниже, чем в растворе $HClO_4$. Это связано, вероятно, с изменением среднего коэффициента активности H^+ и PuO_2^+.

В средах, содержащих анионы-комплексообразователи, например, в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4, при электрохимическом восстановлении Pu(VI) до Pu(V) протекает только реакция (4) со скоростью, передаваемой уравнением (12) [26]. В растворе 0.35 моль/л $HClO_4$ при комнатной температуре рост $[H_2SO_4]$ от 1 до 5 моль/л увеличивает $2k'$ от 0.77 до 217 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Добавление H_3PO_4 повышает $2k'$. Значительное ускорение реакции (4) вызвано образованием комплексов PuO_2^+ с ионами HSO_4^- и $H_2PO_4^-$.

В растворах ненасыщенного фосфорвольфрамата $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$, L, плутоний(V) диспропорционирует [41] со скоростью, описываемой уравнением

$$-d[Pu(V)]/dt = 2k'[Pu(V)]. \quad (13)$$

Скорость мало меняется в диапазоне pH 0.7–4. В растворе 0.5 ммоль/л Pu(V) + 2 ммоль/л L (оценено по рис. 5 работы [41]) $2k' = 1.7 \times 10^{-3}$ с$^{-1}$. Для раствора 0.5 ммоль/л Pu(V) и 1.2–9.5 ммоль/л L (найдено по рис. 4 работы [41]) $2k' = 2k[L]^{0.84}$. Энергия активации 78 и 64 кДж/моль при pH 2 и 4 соответственно. Механизм реакции требует дальнейшего изучения.

Диспропорционирование Pu(V) в растворах $(NH_4)_2C_2O_4$ исследовано в работе [16]. Pu(V) готовили по реакции Pu(VI) + H_2O_2 (pH 4). Из-за связывания Pu(IV) в оксалатный комплекс равновесие (5) сдвинуто влево. Образовавшийся Pu(VI) способен восстанавливаться ионами $C_2O_4^{2-}$ до Pu(V) [42]. Но при 20–30°C эта реакция медленная. Скорость реакции (4) описывается уравнением (12). В растворе 0.123 моль/л $(NH_4)_2C_2O_4$ при 25°C значение $2k'$ увеличивается от 0.5 до 4.58 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ с ростом pH от 0.81 до 1.84, дальнейшее повышение pH до 4.15 снижает $2k'$ до 0.14 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ [16]. Порядок по $[C_2O_4^{2-}]$ при pH > 3.4 равен 0, в более кислых средах увеличивается, при pH 1.5 приближается к 2. Энергия активации в растворе 0.123–0.246 моль/л $C_2O_4^{2-}$ с pH 3.1–3.7 (14.4–34.8°C) равна 57 кДж/моль. Предполагается [16], что реагируют $PuO_2HC_2O_4$, $PuO_2C_2O_4^-$, $PuO_2(C_2O_4)_2^{3-}$.

Диспропорционирование Pu(V) в растворах $HClO_4$ + $C_2O_4^{2-}$ с pH 2–5.5 изучено в работе [43]. Pu(V) готовили восстановлением Pu(VI) иодид-ионами. Полученные результаты согласуются с данными работы [16], энергия активации 42 кДж/моль.

В растворе 0.01 моль/л Li_2DPA (H_2DPA – пиридин-2,6-дикарбоновая кислота) (pH 4.3) плутоний(V) образует комплексы PuO_2DPA^- и $PuO_2(DPA)_2^{3-}$ и медленно диспропорционирует на

Pu(IV) и Pu(VI) [44]. Скорость реакции описывается уравнением второго порядка (12). При 45°C (I = 1.0) константа скорости $2k'$ меняется от 5.06 до 0.043 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ с ростом p[H$^+$] от 2.20 до 4.2. В координатах p[H$^+$]–lg($2k'$) значения $2k'$ лежат на прямой с наклоном –1, т.е. скорость реакции следует 1-му порядку по [H$^+$]. Энергия активации 72.3 кДж/моль (18–45°C).

В водно-органических растворах равновесие (4) зависит от содержания H_2O, наличия в системе H$^+$, гидролиза ионов и от комплексообразования с анионами.

В растворах 1–17 моль/л CH_3COOH, HAc, Pu(V) диспропорционирует с образованием Pu(VI) и Pu(IV) [45]. В растворах 1–4 моль/л HAc реакция до конца не доходит, в растворах 6–17 моль/л HAc она протекает полностью. Скорость реакции описывается уравнением (12). На убыль Pu(V) в растворе 6 моль/л HAc Pu(VI) не оказывает влияния и замедляет убыль в 15 моль/л HAc, что связано с образованием катион-катионного комплекса Pu(V)–Pu(VI), Но Pu(IV) ускоряет реакцию в растворах HAc любой концентрации благодаря реакции Pu(V) + Pu(IV). С переходом от 1 к 16 моль/л HAc при 20°C $2k'$ растет от 9.2×10^{-7} до 0.29 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Энергия активации 46 ± 2 кДж/моль (20–45°C). В реакции участвуют комплексы Pu(V) с Ac$^-$ и HAc. Ускорение в растворах HAc связано с уменьшением [H_2O] и низкой диэлектрической постоянной HAc

Диспропорционирование Pu(V) в растворах HAc + LiAc [13], HCOOH [46], HCOOH + Li(Na) HCO_2 [47] носит подобный характер.

В метанольном растворе HCl плутоний(V) диспропорционирует с образованием Pu(IV) и Pu(VI) [48]. За реакцией следили по накоплению Pu(VI). Скорость описывается уравнением (12). При комнатной температуре в растворе CH_3OH, содержащем 0.01 об% H_2O и 0.24 ммоль/л Pu(V), k' увеличивается от 3 до 60.7 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ с ростом [HCl] в пределах 0.070–0.173 моль/л и падает от 24.8 до 3.5 л·моль$^{-2}$·с$^{-2}$ с повышением [H_2O] от 0.01 до 2.0 об% в растворе 0.118 моль/л HCl. Энергия активации 88 кДж/моль (25–40°C). Добавки ацетонитрила или бензола ускоряют реакцию, что связано с низкими диэлектрическими постоянными растворителей.

Диспропорционирование Pu(V) в присутствии ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты, Д2ЭГФК, нанесенной на гидрофобизированный силикагель, изучено в работе [49]. Отношение фаз жидкая : твердая = 1 : 1. Концентрацию Pu в растворе определяли радиометрически. Было показано, что в системе протекает реакция (4). Д2ЭГФК быстро экстрагирует образующиеся Pu(IV) и Pu(VI), в растворе остается только Pu(V). Скорость реакции в растворе 0.55–1.65 моль/л HNO_3 описывается уравнением (12), $2k' = 2k$[H$^+$] изменяется от 0.14 до 0.43 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Отсюда k = 0.128 л^2·моль$^{-2}$·с$^{-1}$, что в десятки раз превышает k в гомогенных растворах.

Диспропорционирование Pu(V) в присутствии триизоамилфосфиноксида, ТИАФО, и других экстрагентов, нанесяенных на гидрофобизированный силикагель, изучено в работах [50, 51]. Предполагается, что устанавливается равновесие между $Pu(V)_{водн}$ и $Pu(V)_{орган}$. Далее идет реакция

$$Pu(V)_{водн} + Pu(V)_{орган} = Pu(IV)_{орган} + Pu(VI)_{орган}. \quad (14)$$

Pu(V) неустойчив в растворах NaOH и диспропорционирует. Кинетика этой реакции изучена в работе [52]. Pu(V) получали взаимодействием Pu(VI) с H_2O_2 в щелочной среде. Pu(V) превращается в растворенный Pu(VI) и осадок гидроксида Pu(IV).

В щелочных средах Pu(V) существует в виде ионов $PuO_2(OH)_3^{2-}$ и $PuO_2(OH)_4^{3-}$, свежеосажденный Pu(IV) – в виде $Pu(OH)_4$, Pu(VI) – в виде $PuO_2(OH)_4^{2-}$ [53], поэтому реакция диспропорционирования может быть представлена следующим образом:

$$2PuO_2(OH)_3(H_2O)^{2-} = PuO_2(OH)_4^{2-} + Pu(OH)_4 + 2OH^-. \quad (15)$$

Начальная скорость реакции описывается уравнением (12). Найдено, что $2k'$ резко растет от 0.013 до 555 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при снижении [NaOH] от 7.6 до 0.507 моль/л (22°C).

Порядок скорости реакции по ионам OH$^-$ около –2.8. Коэффициент активности γ растворов NaOH повышается от 0.688 до 2.15 с ростом [NaOH] от 0.5 до 8 моль/1000 г H_2O. В логарифмических координатах зависимость $2k'$ от активности ионов OH$^-$ представляет собой прямую с угловым коэффициентом около –2.4. Не исключено, что коэффициент активности Pu(V) уменьшается при переходе от 0.5 к 7.6 моль/л NaOH. Поэтому порядок по ионам OH$^-$ равен –2. Следовательно, в быстрой

Таблица 3. Реакции с участием Pu(V)

Реагент	Раствор	t, °C	Кинетическое уравнение	$k_д$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	Ссылка
			Окисление		
Ce(IV)	2 моль/л $HClO_4$	23		$>7 \times 10^5$	[54]
Cr(VI)	0.1 моль/л $HClO_4$	25		5	[54]
Np(VI)	$HClO_4$	2		5×10^3	[54]
Pu(IV)	1 моль/л $HClO_4$	25		37	[55]
HNO_2	$HNO_3 + NaNO_3$ ($I = 2$)	25	k[Pu(V)] $[HNO_2]^{0.5}[NO_3]^{0.4}[H^+]^{0.6}$	0.238 л·моль$^{-1.5}$·с$^{-1}$	[56]
			Восстановление		
Pu(III)	1 моль/л $HClO_4$	25		$0.0444[H^+]$	[54]
Pu(III)	0.5 моль/л HCl	Комн.	k[Pu(V)][Pu(III)]*	$0.117[H^+]$	[54]
Аскорбиновая кислота $C_6H_8O_6$	$HClO_4 + NaClO_4$ ($I = 2$)	25	k[Pu(V)][$C_6H_8O_6$]$[H^+]^{1.2}$	7×10^{-4}	[1]
Fe(II)	1 моль/л (H,Na)ClO_4	25		$30[H^+]$	[54]
HNO_2	0.2 моль/л (H,Na)ClO_4	Комн.	Медленнее, чем диспропорционирование Pu(V)		[54]
H_2SO_3	0.49–1.96 моль/л HNO_3 ($I = 2$)	38	Медленнее, чем диспропорционирование Pu(V) и реакция Pu(V) + Pu(III)		[54]
H_2O_2	0.5 моль/л HCl	25	Медленнее, чем диспропорционирование Pu(V)		[54]
H_2O_2	1 моль/л NaCl, pH 7.9–10.8	19	k[Pu(V)][H_2O_2]$[H^+]^{-1}$	6×10^{-11}	[54]
I^-	pH 2	Комн.	Очень медленная		[54]
$N_2H_5^+$	0.5 моль/л HCl	Комн.	Медленнее, чем диспропорционирование Pu(V)		[54]
NH_3OH	3 моль/л (H,Na)ClO_4	60	k[Pu(V)][NH_3OH^+]	0.024	[57]
Sn(II)	0.5 моль/л HCl	2		<0.15	[54]
Ti(III)	2 моль/л (H,Na)ClO_4	25		>100	[54]
U(IV)	2 моль/л (H,Na)NO_3	25		1.5	[54]
V(III)	1 моль/л $HClO_4$	2		<0.24	[54]
V(IV)	2 моль/л (H,Na)ClO_4	25		$170 + 34[H^+]^2$ л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$	[54]
Гуминовая кислота, HA, 1–3 ммоль/л	pH 1.6–3.9	25	k[Pu(V)][HA]$^{1.6}[H^+]^{-0.37}$	24 (моль/л)$^{-1.3}$·мин$^{-1}$	[58]
Гуминовая кислота, HA, 1–3 ммоль/л	pH 4.6–6.1	25	k[Pu(V)][HA]$^{0.41}[H^+]^{-0.015}$	0.23 (моль/л)$^{-0.39}$·мин$^{-1}$	[58]

стадии, предшествующей образованию активированного комплекса, имеет место равновесие

$$PuO_2(OH)_3(H_2O)^{2-} + H_2O \rightarrow PuO_2(OH)_2(H_2O)_2^- + OH^-, \quad (16)$$

и в реакцию вступает частица с меньшим зарядом.

Энергия активации в растворе 3.3 моль/л NaOH близка к 88 кДж/моль (10–30°C).

Реакции Pu(V) с некоторыми ионами и молекулами

В табл. 3 приведены данные о кинетике реакций с участием Pu(V)

Константа скорости реакции $PuO_2^+ + Ce^{4+}$ высокая. Определенную роль играет разность стандартных потенциалов $\Delta E = E^0_{Ce(IV)/(III)} - E^0_{Pu(VI)/(V)} =$

0.78 В ($E^0_{Ce(IV)/(III)}$ = 1.72 В [59]). Кроме того, высокому значению k способствует возникновение катион-катионного комплекса Ce(IV)·Pu(V). Известно, что в водно-органических средах Np(V) образует катион-катионные комплексы с Th(IV), Fe(III) и U(VI) [60]. Из-за появления катион-катионного комплекса реакция Ce(IV) + Np(V) протекает со скоростью, бимолекулярная константа которой $k = 9.6 \times 10^4$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ [61], в то время как для реакции Co(III) + Np(V) k = 330 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ (ионная сила I = 2) [62]. Для первой реакции ΔE = 0.48 В ($E^0_{Np(VI/V)}$ = 1.236 В [59]), для второй реакции ΔE = 0.68 В ($E^0_{Co(III/II)}$ = 1.92 В [59]). По-видимому, катион-катионные комплексы образуются в реакциях Pu(V) + Pu(IV), Pu(V) + Pu(III) и также Pu(V) + Np(VI).

Низкое значение константы скорости реакции Pu(V) + Cr(VI) связано с тем, что в первой стадии Cr(VI) переходит в Cr(V), $E^0_{Cr(VI/V)}$ = 1.1 В [59].

Для Fe^{3+}/Fe^{2+} и аскорбиновой/дегидроаскорбиновой кислот потенциалы равны 0.771 [59] и 0.39 В [63], в то время как при использовании Fe(II) константа скорости на 4 порядка превышает константу скорости реакции с аскорбиновой кислотой. Различия связаны с высоким потенциалом первой стадии окисления аскорбиновой кислоты. Более низкий потенциал Ti^{3+} ($E^0_{Ti(IV)/(III)}$ = 0.1 В [59]) по сравнению с Fe^{2+}, U(IV) ($E^0_{U(V)/(IV)}$ = 0.39 В [59]) или Sn(II) ($E^0_{Sn(IV)/(II)}$ = 0.1–0.14 В [59]) в случае Ti^{3+} приводит к более высокой скорости восстановления Pu(V). В реакции Pu(V) + U(IV) имеет место двойная перестройка структуры.

В щелочных растворах Pu(V) с высокой скоростью окисляется плутонием(VII) [64]. Величина скорости не определена, но для подобной реакции Np(V) + Np(VII) в растворе 0.033–2 моль/л LiOH константа скорости равна $(2.3 \pm 0.9) \times 10^7$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ [65]. Если учесть, что $E_{VII/VI} - E_{VI/V}$ для плутония составляет 0.63, а для нептуния 0.42 В, то для реакции Pu(V) + Pu(VII) значение константы скорости может быть $> 2.7 \times 10^7$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

В растворах 4–8 моль/л NaOH молекулярный кислород медленно окисляет Pu(V) Параллельно Pu(V) диспропорционирует [66].

Некоторые из реакций восстановления Pu(V) в щелочных растворах исследованы в работе [67]. Дитионит натрия, $Na_2S_2O_4$, и диоксид тиомочевины, $(NH_2)_2CSO_2$, с концентрацией 5 ммоль/л в растворе 4 моль/л NaOH при 50°C переводят 0,4 ммоль/л Pu(V) на 90% в осадок, т.е. в гидроксид Pu(IV), за 20 и 2 мин соответственно. Гидрохинон является более слабым восстановителем. Аскорбат и сульфит практически не реагируют с Pu(V). Гидразин и гидроксиламин с концентрацией 1 ммоль/л восстанавливают 0.4–0.5 ммоль/л Pu(V) в растворах 4–8 моль/л NaOH при 20°C (на 80–90% за 60–80 мин), а гидроксиламин эффективен в растворах 8–14 моль/л NaOH.

Восстановление Pu(V) в средах, близких к нейтральным, на поверхности минеральных частиц

Плутоний(V) в растворах, близких к нейтральным, существует в виде PuO_2^+, который мигрирует и проявляет слабую склонность к гидролизу, образованию комплексов и сорбции. Поведение плутония(V) в окружающей среде было и остается предметом многих исследований. Часть из них обобщена в обзорах [68–70]. В них рассмотрены условия сорбции Pu(V) на коллоидных частицах различной природы. При pH 4.6–8 сорбция на поверхности частиц оксидов железа, кальцита, кварца и других минералов сопровождается восстановлением Pu(V) до Pu(IV), который в виде PuO_2 осаждается на поверхность минерала. Предложено несколько механизмов восстановления Pu(V): влияние полупроводниковых свойств оксида железа или других минералов, наличие следов Fe(II), реакция диспропорционирования, взаимодействие с продуктами α-радиолиза воды. Однако анализ этих механизмов приводит к выводу, что они не реализуются в изученных условиях.

Наиболее вероятным восстановителем Pu(V) на поверхности минералов, т.е. источником электронов, является вода. В работе [71] предлагается следующий механизм. Термически возбужденный ион актинида образует с невозбужденным ионом димер – так называемый эксимер (это понятие известно в фотохимии органических соединений). Квантово-химическими расчетами показано, что реакции диспропорциониования U(V) и Pu(V) протекают через образование димеров [38]. В эксимере две группы OH от молекул воды в гидратной сфере каждого иона образуют молекулу H_2O_2, которая отщепляется. Оставшиеся ионы имеют степень

окисления на 1 меньше. В случае Pu(V) образование эксимера происходит в растворе – возбужденный ион встречается с невозбужденным ионом:

$$^{*}PuO_2^+ \cdot nH_2O + PuO_2^+ \cdot nH_2O = \text{эксимер}. \quad (17)$$

Далее эксимер сорбируется поверхностью, где протекают реакции

$$\text{Эксимер} \rightarrow 2PuO_2H^+ \cdot (n-1)H_2O + H_2O_2, \quad (18)$$

$$PuO_2H^+ \cdot (n-1)H_2O \rightarrow PuO_2 \cdot mH_2O + H^+. \quad (19)$$

Но не исключено, что возбужденный ион Pu(V) сталкивается с ионом Pu(V), сорбированным на поверхности, и там образуется эксимер.

Рассмотрим термодинамическую возможность предлагаемой реакции

$$2PuO_2^+ + 2H_2O = 2PuO_2 + H_2O_2 + 2H^+. \quad (20)$$

Потенциал пары H_2O_2, $2H^+/2H_2O$ при 25°C

$$E = E^0 + (0.059/2)\lg[H_2O_2][H^+]^2/[H_2O]^2.$$

E^0 – стандартный потенциал, равный 1.763 В [59]. В нейтральном растворе потенциал пары снижается до 1.35 В. Потенциал пары Pu(V)/Pu(IV) в растворе при pH 7 равен 1.11 В [72]. За счет сорбции Pu(IV) на поверхности минерала потенциал пары увеличивается, и возникает возможность протекания реакции (20). Образующийся H_2O_2 диффундирует с поверхности в объем раствора, тем самым уменьшает свою концентрацию в поверхностном слое и сдвигает равновесие вправо.

Радиолиз Pu(V). Под действием α-излучения изотопов плутония в водном растворе возникают продукты радиолиза воды: e^-_{aq} + H, OH, H_2, H_2O_2, HO_2 [73], которые вступают в реакции с ионами плутония. В работе [74] исследовали поведение ^{239}Pu(VI), (V) и (IV) в растворах $LiClO_4$ (I = 1.0) и NaCl + HCl (I = 0.1) в диапазоне pH 1.5–5.2. В случае Pu(V) концентрация плутония изменялась от 10 до 34 ммоль/л. Опыты продолжались в течение 600 сут.

Начальная скорость исчезновения Pu(V) составляла от 1.45 (pH 1.91) до 0.71%/сут (pH 3.4). В конце опытов pH понижался – накапливались ионы H^+. Следы Pu(III) не обнаружены.

Авторы работы [74] считают, что в системе протекает реакция диспропорционирования Pu(V) с образованием ионов Pu(VI) и коллоидного Pu(IV) и восстановление Pu(VI) продуктами радиолиза воды. Но кроме того, ионы Pu(V) взаимодействуют с H_2O_2 и с e^-_{aq}, а также с предшественниками H_2 в «шпорах» после прохождения α-частицы:

$$Pu(V) + e^-_{aq} \rightarrow Pu(IV). \quad (21)$$

Константа скорости этой реакции не определена, но для подобной реакции

$$Np(V) + e^-_{aq} \rightarrow Np(IV) \quad (22)$$

$k = 2 \times 10^{10}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при pH 5–6 [75] и 2.45×10^{10} л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при pH 3 [76]. Возникающий Pu(IV) частично гидролизуется и переходит в $Pu(OH)_4$, частично взаимодействует с Pu(V) по реакции (5). Образующийся Pu(III) реагирует с Pu(V) (реакция (7)) и с Pu(VI) (реакция (5) в обратном направлении).

H_2O_2 образуется после прохождения α-частицы в «шпорах» и треках в результате рекомбинации радикалов OH. С этой реакцией конкурирует реакция Pu(V) с OH:

$$Pu(V) + OH \rightarrow Pu(VI) + OH^-. \quad (23).$$

Константа скорости k_{23} неизвестна, но для реакции Np(V) + OH $k = 5.7 \times 10^8$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при pH 2.5 [77] и 4×10^8 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при pH 3.6–4.7 [78]. Плутоний(VI) восстанавливается гидратированным электроном e^-_{aq} и пероксидом водорода:

$$PuO_2^{2+} + e^-_{aq} \rightarrow PuO_2^+, \quad (24)$$

$$PuO_2^{2+} + H_2O_2 \rightarrow PuO_2^+ + HO_2 + H^+. \quad (25)$$

Автор [79], изучавший кинетику этой реакции, считает, что радикал HO_2 восстанавливает Pu(VI) и окисляет Pu(V). Кроме того, радикалы HO_2 рекомбинируют. В результате реакций Pu(VI) с H_2O_2 происходило подкисление раствора. Таким образом, убыль Pu(V) при его высокой концентрации в растворах с pH > 1.0 происходит и в результате диспропорционирования, и за счет радиолиза. С ростом pH и уменьшением [Pu(V)] вклад диспропорционирования Pu(V) в его убыль снижается.

В работе [80] исследовали восстановление 7.6 ммоль/л Pu(VI) и попутно поведение Pu(V) в растворах 0.1 и 5 моль/л NO_3^- (pH 3) под действием α-излучения ^{239}Pu. Сразу же появляется и накапливается Pu(V). В растворе 0.1 моль/л NO_3^- через 50 сут содержание Pu(V) достигает 64% от исходной концентрации Pu(VI) и затем начинает снижаться. В растворе 5 моль/л NO_3^- максимум концентрации Pu(V) составляет 34%, и появляется он на 18–19-й

день. Убыль концентрации Pu(V) происходит быстрее, чем в первом случае. Ионы NO_3^- акцептируют радикалы OH. Возникающие радикалы NO_3 трансформируются в HNO_2 и H_2O_2, тем самым повышают выход восстановителей для Pu(VI) и Pu(V).

В растворе 0.05 ммоль/л Na_2CO_3 методом импульсного радиолиза исследовано взаимодействие ион-радикала CO_3^- с пятивалентными U, Np и Pu [28]:

$$An(V) + CO_3^- \rightarrow An(VI) + CO_3^{2-}. \quad (26)$$

Ниже приведены константы скорости k и потенциалы пар VI/V, E:

Ион	U(V)	Pu(V)	Np(V)
k, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	4.9×10^8	2.7×10^7	1.5×10^7
E, В	–0.538	0.334	0.445

Из представленных данных видно, что наблюдается линейная зависимость lg$k$ от E, что характерно для внешнесферных реакций.

В работах [81, 82] было показано, что γ-радиолиз щелочных водных растворов Pu(VI) приводит к появлению взвеси гидроксида Pu(IV). Продукты радиолиза воды восстанавливают Pu(VI) до Pu(V), который диспропорционирует, давая Pu(VI) и Pu(IV).

В работе [83] исследовано долговременное поведение $(1–4) \times 10^{-4}$ моль/л Pu (III, V, VI) в дезаэрированных растворах 1 ммоль/л ЭДТА (pH 3 – 8) и растворах 0.1 моль/л NaCl без ЭДТА. Был использован ^{242}Pu, чтобы снизить роль продуктов α-радиолиза воды.

В растворе 0.1 моль/л NaCl с pH 6, содержащем изначально Pu(VI), через 6 сут осталось 10% Pu(VI) и накопилось 90% Pu(V), т.е. протекало восстановление Pu(VI) со скоростью 15%/сут. Известно [84], что в растворе с pH 2.8 ^{239}Pu (VI) (5.8 ммоль/л) восстанавливается со скоростью 1.45%/сут. Восстановителями являются продукты радиолиза воды, главным образом H_2O_2. Период полураспада ^{239}Pu 2.41×10^4 лет, энергия α-частиц 5.15 МэВ, период полураспада ^{242}Pu 37.5×10^4 лет, энергия α-частиц 4.9 МэВ [1]. С учетом периодов полураспада и энергий α-частиц ^{242}Pu(VI) должен исчезать со скоростью 0.088%/сут. Авторы работы [83] не объясняют высокую скорость восстановления Pu(VI). Мы считаем, что при pH 6 происходит дополнительное восстановление Pu(VI) примесями, содержащимися в воде. Эксперименты были выполнены с водой Milli-Q. Вероятно, от катионов и анионов вода была очищена с помощью ионообменных мембран. При этом вводу попали органические молекулы, которые не влияли на электропроводность воды, но реагировали с Pu(VI).

После 600 сут в растворе 0.1 моль/л NaCl сохранилось 90% Pu(V), т.е. 10% было восстановлено, перешло в Pu(IV). Скорость исчезновения Pu(V) составляет 0.0166%/сут, что ниже предполагаемой скорости 0.088%/сут. Вызвано это реакцией (27) в «шпорах» и реакциями (28)–(30):

$$Cl^- + OH \rightarrow Cl + OH^-, \quad (27)$$

$$Cl^- + Cl \rightarrow Cl_2^-. \quad (28)$$

Радикал Cl_2^- участвует в реакции (29) и окисляет Pu(V):

$$2Cl_2^- \rightarrow Cl_2 + 2Cl^-, \quad (29)$$

$$Pu(V) + Cl_2^- \rightarrow Pu(VI) + 2Cl^-. \quad (30)$$

Хлор трансформируется в гипохлорит, который медленно окисляет Pu(V).

В растворе 1 ммоль/л ЭДТА через 6 сут было 50% Pu(V)–ЭДТА и 50% Pu(IV)–ЭДТА. Авторы работы [83] предлагают следующий механизм восстановления Pu(VI). Сначала образуется комплекс PuO_2ЭДТА$^{2-}$. Этот комплекс взаимодействует с ионом ЭДТА. В результате возникает комплекс плутония(V) – PuO_2ЭДТА$^{3-}$. При контакте последнего с ионом ЭДТА образуется Pu(IV).

По нашему мнению, Pu(VI) образует с Y^{4-} (анионом ЭДТА) комплекс PuO_2Y^{2-}, в котором происходит перенос заряда:

$$PuO_2Y^{2-} \rightarrow PuO_2^VR. \quad (31)$$

Далее в половине соединений PuO_2^VR радикал R восстанавливает Pu(V):

$$PuO_2^VR + nH^+ \rightarrow Pu(IV) + R_1. \quad (32)$$

Половина соединений PuO_2^VR распадается:

$$PuO_2^VR \rightarrow PuO_2^+ + R. \quad (33)$$

Радикал R восстанавливает Pu(VI) и исчезает в побочных реакциях. После 34 суток обнаружено 100% Pu(IV), то есть за это время дополнительно восстановилось 50% Pu(V) фрагментом ЭДТА R_1.

Фотолиз Pu(V). В работе [85] изучены фотохимические реакции Pu(V) и Pu(VI), протекающие в растворах 0.005–1 моль/л $HClO_4$. Под действием

света ртутных ламп сверхвысокого давления идут реакции фотоокисления Pu(V) и фотовосстановления Pu(VI). Чтобы охарактеризовать эти реакции, измеряли начальные скорости процессов, V, в первые 10–20 мин, когда обратными реакциями можно пренебречь. Молярный коэффициент погашения, ε, для $HClO_4$ уменьшается от 0.19 при 200 нм до 0.008 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ при 250 нм. Поэтому окисление Pu(V) и восстановление Pu(VI) начинаются с поглощения света ионами плутония. Реакции фотоокисления Pu(V) и фотовосстановления Pu(VI) наблюдались под действием света с длиной волны <420 нм. В растворе 1.2 ммоль/л Pu(V) начальная скорость $V \times 10^8$ растет от 2.3 до 9.5 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ при повышении [$HClO_4$] от 0.05 до 0.51 моль/л. В растворе 0.51 моль/л $HClO_4$ увеличение [Pu(V)] в диапазоне 0.6–2.4 ммоль/л изменяет $V \times 10^8$ от 6 до 19 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Молярный коэффициент погашения Pu(V) в 0.2 моль/л $HClO_4$ (t = 10°C) при λ = 300, 260 и 225 нм равен 95–100, 580 и 3000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ соответственно [86]. В кювете (l = 1 см) раствор, содержащий 0.6 ммоль/л Pu(V), поглощает в среднем в 2– 3 раза меньше падающего света с длиной волны 250–300 нм, чем раствор 2.4 ммоль/л Pu(V). Поэтому делается вывод о том, что зависимость между [Pu(V)] и долей поглощенного света близка к линейной. Квантовый выход фотоокисления Pu(V) η = (3–5) × 10^{-3}. Механизм фотоокисления Pu(V) может быть представлен следующим образом. После поглощения света ионом Pu(V) возникает возбужденный ион Pu(V):

$$Pu(V) + h\nu \rightarrow {}^*Pu(V). \quad (34)$$

При столкновении возбужденного и невозбужденного ионов Pu(V) образуется эксимер (уравнение (17)).

Распад эксимера Pu(V) может протекать двояко. Первый путь – присоединение H^+, диспропорционирование и реакции (5) и (7). Далее Pu(III) и Pu(IV) сами вступают в фотохимические реакции.

Второй путь – присоединение 2 ионов H^+, отщепление H_2 и образование Pu(VI):

$$\text{эксимер } Pu(V) + 2H^+ \rightarrow 2Pu(VI) + H_2. \quad (35)$$

Параллельно идет обычный процесс диспропорционирования Pu(V) без возбуждения светом. Начальная скорость восстановления 1.28 ммоль/л Pu(VI) уменьшается от 26.5 × 10^{-8} до 2.5 × 10^{-8} моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ при увеличении [$HClO_4$] в диапазоне 0.0077–1.65 моль/л. Квантовый выход η падает от 5 × 10^{-3} до 0.5 × 10^{-3}. Процесс фотовосстановления Pu(VI) также включает образование эксимера Pu(VI) и распад его с отщеплением H_2O_2.

Действие света ртутной капиллярной лампы (1000 Вт) на раствор 1.32 моль/л $HClO_4$, содержащий 38.5 ммоль/л PuO_2^{2+} и 1.5 моль/л этанола, изучено в работе [87]. Облучение проводили в ячейке с толщиной слоя 5 см при 22°C в течение 30 мин. Через несколько минут после начала опыта [PuO_2^+] составила 2.1 ммоль/л, т.е. в системе началась реакция

$$PuO_2^{2+} + C_2H_5OH + h\nu \rightarrow PuO_2^+ + C_2H_5O + H^+. \quad (36).$$

Далее проходила реакция диспропорционирования PuO_2^+.

В работе [88] исследована сорбция растворенного в морской воде ^{239}Pu(V) на взвешенных частицах и десорбция Pu(IV) под действием искусственного и солнечного света. Обнаружено, что свет ускоряет и восстановление Pu(V) до Pu(IV), который сорбируется на частицах, и обратное окисление Pu(IV) до Pu(V), переходящего в раствор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ опубликованных данных показал, что Pu(V) может быть получен в растворах химическим (действием реагентов), электрохимическим, фото-, радиационно- и сонохимическим восстановлением Pu(VI). Рассмотрены гидролиз Pu(V), его способность к образованию комплексов с анионами и катионами, формальные потенциалы, устойчивость в разных средах, в том числе в присутствии окислителей и восстановителей. Отмечено снижение устойчивости в присутствии анионов-комплексообразователей и экстрагентов, а также в средах, близких к нейтральным, в контакте с частицами минералов. Полученные данные позволяют выбирать условия для синтеза твердых соединений, прогнозировать поведение Pu(V) в окружающей среде. Среди нерешенных проблем следует указать на желательность исследований устойчивости Pu(V) в растворах фторидов, H_3PO_4, поливольфрамата, ненасыщенных гетерополисоелинений. В результате миграции Pu(V) может попадать в растения, организмы животных, поэтому необходимо исследовать его взаимодействие с порфиринами (составными частями пиг-

ментов растений), белками (основой всего живого) и другими природными соединениями.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Clark D.L., Hecker S.S., Jarvinen G.D., Neu M.P.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 2. Ch. 7. P. 813–1264.
2. *Коник Р.* // Актиниды / Под ред Г. Сиборга и Дж. Каца. Пер. с англ. под ред. А.Н. Николаева. М.: Изд-во иностр. литер., 1955. С. 188–252.
3. *Симакин Г.А., Волков Ю.Ф., Висящева Г.И., Капшуков И.И., Бакланова П.Ф., Яковлев Г.Н.* // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 859–863.
4. *Kraus K.A. Moore G.E.* // The Transuranium Elements. Nat. Nucl. Eng. Ser. Div. IV. Vol. 14B / Eds G.T. Seaborg, J.J. Katz, W.M. Manning. New York: McGraw-Hill, 1949. P. 550.
5. *Keller C., Eberle S.H.* // Radiochim Acta. 1967. Vol. 8, N 2. P. 65–72.
6. *Kabanova O.L., Danuschenkova M.A., Paley P.N.* // Anal. Chim. Acta. 1960. Vol. 22. P. 66.
7. *Pelizzetti E., Woods M., Sullivan J.C.* // Inorg. Chim. Acta. 1983. V. 76, N 3. P. L163.
8. *Dalodière E., Virot M., Dumas T., Guillaumont D., Illy M.-C., Berthon C., Guerin L., Rossberg A., Venault L. Moisy Ph., Nikitenko S.I.* // Inorg. Chem. Front. 2018. Vol. 5. P. 100–111.
9. *Raposo-Hernandez G., Martinez J.M., Pappalrdo R.R., Auwer C.D., Marcos E.S.* // Inorg. Chem. 2022. https//doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00461
10. *Бессонов А.А., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 6. С. 500–502.
11. *Федосеев А.М., Шилов В.П.* // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 6. С. 528-531.
12. *Cauchetier P., Guichard C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37, N 7–8. P. 1771–1778.
13. *Бессонов А.А., Гоголев А.В., Шилов В.П., Болтоева М.Ю., Ананьев А.В.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 5. С. 402–406.
14. Chemical Thermodynamics 20. Vol. 14. Second Update on the Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium, and Technetium. NEA, 2020. N 7500.
15. *Гельман А.Д., Москвин А.И., Зайцев Л.М., Мефодьева М.П.* Комплексные соединения трансурановых элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 98.
16. *Ермолаев Н.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д.* // Радиохимия. 1967. Т. 9, № 2. С. 171–178.
17. *Eberle S.H., Wede U.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32, N 1. P. 109–117.
18. *Musicas C.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1971. Vol. 7, N 5–6. P. 375–379.
19. *Крот Н.Н., Бессонов А.А., Григорьев М.С.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 6. С. 503–506.
20. *Бессонов А.А., Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Макаренков В.И.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 3. С. 197–201.
21. *Крот Н.Н., Бессонов А.А., Чарушникова И.А., Григорьев М.С., Макаренков В.И.* // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 3. С. 224–227.
22. *Крот Н.Н., Бессонов А.А., Чарушникова И.А., Григорьев М.С., Макаренков В.И.* // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 5. С. 423–426.
23. *Крот Н.Н., Бессонов А.А., Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Макаренков В.И.* // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 6. С. 516–520.
24. *Konnings R.J.M., Morss L.R., Fuger J.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 4. P. 2113–2224.
25. *Rai Dh., Moore D.A. Felmy A.R., Choppin G.R., Moore R.C.* // Radiochim. Acta. 2001. Vol. 89, N 8. P. 491–498.
26. *Моисеев И.В. Куперман А.Я., Бородина Н.Н.* // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 419.
27. *Юсов А.Б., Шилов П.П., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 2. С. 135–138.
28. *Mulac W. A., Gordon S., Schmidt K. H., Wester D., Sullivan J. C.* // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 12. P. 1639–1641.
29. *Wester D.W. Sullivan J.C.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1983. Vol. 57, N 1. P. 35–42.
30. *Varlashkin P.G., Begun G.M., Petersen J.R.* // Radiochim. Acta. 1984. Vol. 35, N 4. P. 211–218.
31. *Федосеев А.М., Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н.* // ДАН СССР. 1979. Т. 244, № 5. С. 1187.
32. *Bourges J.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1972. Vol. 12, N 2–3. P. 111–119.
33. *Перетрухин В.Ф., Алексеева Д.П.* // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 843–849.

34. *Budantseva N.A., Tananaev I.G., Fedoseev A.M., Delegard C.H.* // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 271–273. P. 813–816.
35. *Шилов В.П.* // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 4. С. 688–689.
36. *Ермаков В.С., Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 253–255.
37. *Rabideau S.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79, N 24. P. 6350–6353.
38. *Steel H., Taylor R.J.* // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, N 16. P. 6311–6318.
39. *Артюхин П.И., Медведовский В.И., Гельман А.Д.* // ЖНХ. 1959. Т. 4, № 6. С. 1324.
40. *Никитенко С.И.* // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 4. С. 448–452.
41. *Юсов А.Б., Шилов В.П., Федосеев А.М., Астафурова Л.Н.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 1. С. 15–19.
42. *Захарова Ф.А., Орлова М.М., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 6. С. 796–799.
43. *Ghosh-Mazumdar A.S., Khandelwal S.C., Natarajan P.R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30, N 12. P. 3295–3304.
44. *Юсов А.Б., Григорьев М.С., Федосеев А.М., Муази Ф., Шилов В.П., Гоголев А.В.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 7–18.
45. *Гоголев А.В., Бессонов А.А., Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 2. С. 115–120.
46. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Бессонов А.А., Ананьев А.В., Болтоева М.Ю.* // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 1. С. 32–35.
47. *Бессонов А.А., Гоголев А.В., Шилов В.П., Ананьев А.В., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 3. С. 208–213.
48. *Асланишвили Н.А., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 5. С. 656–660.
49. *Никитенко С.И., Крот Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309, № 4. С. 888–891.
50. *Никитенко С.И., Гарнов А.Ю., Булыгина С.Н.* // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 5. С. 61–67.
51. *Никитенко С.И., Гарнов А.Ю., Анисимова М.В.* // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 6. С. 38.
52. *Шилов В.П.* // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 4. С. 330–332.
53. *Шилов В.П.* // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 1. С. 12–17.
54. *Newton T.W.* // Advances in Plutonium Chemistry 1967–2000. La Grande Park, Illinois, USA: Am. Nucl. Soc., 2002. Ch. 3. P. 24–60.
55. *Rabideau S.W., Kline R.J.* // J. Phys. Chem. 1958. Vol. 62, N 5. P. 617–620.
56. *Колтунов В.С., Рябова А.А.* // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 635–641.
57. *Колтунов В.С., Журавлева Г.И., Шаповалов М.П.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 4. С. 552–558.
58. *Tan Jianxin, Chen Yaozhong, Lin Zhangji* // Radiochim. Acta. 1993. Vol. 61, N 2. P. 73–75.
59. *Bratsch S.G.* // J. Phys.Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18, N 1. P. 1–21.
60. *Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н.* // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 87–91.
61. *Ekstrom A., McLaren A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. Vol. 34, N 6. P. 2015–2922.
62. *Sullivan J.C., Thompson R.C.* // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6, N 10. P. 1795–1798.
63. *Берка А., Вултерин Я., Зыка Я.* Новые редокс-методы в аналитической химии. М.: Химия, 1968. 236 с.
64. *Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И.* Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977. 149 с.
65. *Пикаев А.К., Шилов В.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 9. С. 2136–2139.
66. *Буданцева Н.А., Шилов В.П., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 6. С. 544–545.
67. *Юсов А.Б., Гарнов А.Ю., Шилов В.П., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 6. С. 509.
68. *Kersting A.B.* // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. P. 3533–3546.
69. *Романчук А.Ю., Калмыков С.Н., Kersting A.B., Zavarin M.* // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 995–1010.
70. *Hixon A.E., Powell B.A.* // Environ. Sci. Process. Impact. 2018. N 10. P. 1306–1322.
71. *Шилов В.П.* // ЖФХ. 1996. Т. 70, № 10. С. 1915–1917.
72. *Вайгель Ф., Кац Дж., Сиборг Г.* // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова. М.: Мир, 1997. Т. 2. С. 334.
73. *Пикаев А.К., Шилов В.П., Гоголев А.В.* // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 9. С. 845–873.
74. *Newton T.W., Hobart D.E., Palmer P.D.* // Radiochim. Acta. 1986. Vol. 39, N 3. P. 139–147.
75. *Sullivan J.C., Gordon S., Cohen D., Mulac W., Schmidt K.H.* // J. Phys. Chem. 1976. Vol. 80, N 15. P. 1684–1686.

76. *Schmidt K.H., Gordon S., Thomson R.C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. Vol. 42, N 4. P. 611.

77. *Шилов В.П., Федосеев А.М., Пикаев А.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 940.

78. *Гоголев А.В., Шилов В.П., Федосеев А.М., Пикаев А.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 456–458.

79. *Lesigne B.* // Rapp. CEA. 1967. N 3178. P. 34.

80. *Артюхин П.И., Медведовский В.И., Гельман А.Д.* // Радиохимия. 1959. Т. 1, № 2. С. 131.

81. *Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К.* // ХВЭ. 1997. Т. 31, № 3. С. 179–182.

82. *Pikaev A.K., Gogolev A.V., Shilov V.P.* // Radiat. Phys. Chem. 1999. Vol. 56. P. 483–491.

83. *DiBlasi N.A., Yalcintas E., Stanley F.E., Reed D.T., Hixon A.E.* // Chemosphere. 2021. Vol. 274. Article 129741.

84. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 396.

85. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 2001. Т. 43, № 4. С. 319–325.

86. *Cohen D.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol. 18. P. 211–218.

87. *Bell J.T., Friedman H.A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38, N 4. P. 831–835.

88. *McCubbin D., Leonard K.S., Emerson H.S.* // Marine Chem. 2002. Vol. 80, N 1. P. 61.

УДК 539.26:(546.791.6+546.798.21+546.798.22)

КОМПЛЕКСЫ An(VI) С АНИОНАМИ ФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. М. С. Григорьев[a], И. А. Чарушникова[a,*], А. М. Федосеев[a]

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

Поступила в редакцию 23.05.2022, после доработки 05.07.2022, принята к публикации 12.07.2022

Синтезированы и структурно охарактеризованы фумараты An(VI): дигидраты общего состава $[AnO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ (An = U, Np, Pu) и моногидрат $[UO_2(C_4H_2O_4)H_2O]$. Дигидраты имеют цепочечное строение, координационный полиэдр (КП) атомов An(VI) –искаженная гексагональная бипирамида. Фумарат-ионы связаны с двумя катионами AnO_2^{2+} с образованием четырехчленных металлоциклов. Структура моногидрата каркасная, КП атома урана(VI) – пентагональная бипирамида. Фумарат-ион является мостиковым лигандом, координированным к четырем катионам UO_2^{2+} монодентатным способом. В дигидратах $[AnO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ актинидное сжатие проявляется в уменьшении межатомного расстояния в группах AnO_2 и в уменьшении объема полиэдров Вороного–Дирихле по ряду U(VI)–Np(VI)–Pu(VI).

Ключевые слова: уран(VI), нептуний(VI), плутоний(VI), фумараты, синтез, кристаллическая структура.

DOI: 10.31857/S0033831123010021, **EDN:** OGDZEC

Работы по синтезу и изучению строения и свойств соединений *f*-элементов с анионами карбоновых кислот необходимы для углубления наших знаний химии этих металлов и для разработки возможных технологических процессов. В отличие от монокарбоновых кислот дикарбоновые кислоты существенно реже являются предметом исследований в системах с актинидами. Комплексы на основе предельных и непредельных дикарбоновых кислот в подавляющем большинстве изучены для уранила [1–7]. Определенный интерес вызывает исследование актинидных комплексов с непредельными дикарбоновыми кислотами – фумаровой и ее *цис*-изомером – малеиновой. С малеат-ионами изучены следующие соединения: $K[UO_2(C_4H_2O_4)(C_4H_3O_4)]$ включающий в себя одно- и двухзарядный анионы [8], два комплекса $(NH_4)_2[UO_2(C_4H_2O_4)_2]$ и $Cs_2[(UO_2)_3(C_4H_2O_4)_4]\cdot 2H_2O$ [9]. Также исследовано строение двойной соли малеиновой кислоты с Np(V) и $Co(NH_3)_6^{3+}$ состава $Co(NH_3)_6[NpO_2(C_4H_3O_4)_2(H_2O)_3](C_4H_3O_4)_2\cdot H_2O$ [10]. С фумарат-ионом был выделен и структурно охарактеризован дигидрат состава $[UO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ [11], экспериментальные данные для которого получены при комнатной температуре. Позже в работе [12] было описано строение комплекса U(IV) с фумарат- и формиат-ионами состава $U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2\cdot 3DMF$, где DMF = N,N-диметилформамид. Было исследовано также термическое поведение моногидрата фумарата уранила $[UO_2(C_4H_2O_4)H_2O]$, который был выделен в виде порошка [13], однако структура его не была определена.

В литературе отсутствуют данные о строении фумаратов других трансурановых элементов в степени окисления +6. В настоящей работе синтезированы изоструктурные дигидраты урана, нептуния и плутония $[AnO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ (**I**) и моногидрат $[UO_2(C_4H_2O_4)H_2O]$ (**II**), определена их структура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили с использованием в качестве исходных материалов UO_3 марки х.ч., $NpO_3\cdot 2H_2O$ и $PuO_2(OH)_2\cdot xH_2O$ ($x \approx 2$) [14], приготовленных озонированием водной суспензии гексагидрата

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурных экспериментов

Соединение	**Ia** [11]	**Ia**	**Ib**	**Ic**	**II**
Эмпирическая формула	$C_4H_6O_8U$	$C_4H_6O_8U$	$C_4H_6NpO_8$	$C_4H_6O_8Pu$	$C_4H_4O_7U$
Молекулярная масса	420.12	420.12	419.09	421.14	402.10
Размеры кристалла, мм^3		0.10 × 0.08 × 0.08	0.12 × 0.10 × 0.03	0.10 × 0.08 × 0.06	0.18 × 0.16 × 0.06
Температура, *K*	Комнатная	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
θ_{max}, град	25	35	35	35	35
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	*Pbcn*
Параметры ячейки:					
a, Å	5.571(2)	5.5468(3)	5.5104(3)	5.4812(1)	7.8816(6)
b, Å	7.502(2)	7.5048(3)	7.5438(5)	7.5703(2)	9.5899(7)
c, Å	9.952(3)	9.8264(4)	9.9131(6)	9.9833(2)	9.9899(7)
β, град	98.6(3)	98.259(3)	99.235(1)	99.884(2)	90
Объем ячейки, Å^3, *Z*	411.25, 2	404.81(3), 2	406.74(4), 2	408.102(16), 2	755.07(10), 4
$\rho_{выч}$, г/см^3	3.39	3.447	3.422	3.451	3.537
μ(MoK_α), мм$^{-1}$	18.88	19.28	8.29	8.57	20.66
Число измеренных/ независимых отражений	862	6431/1765	6886/1775	6368/1781	11882/1656
Число независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	555 [$I > 3\sigma(I)$]	1213	1309	1123	1172
Число уточняемых параметров		68	68	68	60
$R(F)$, $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0235	0.0170, 0.0344	0.0131, 0.0260	0.0239, 0.0551	0.0207, 0.0509
$R(F)$, $wR(F^2)$ [все данные]		0.0331, 0.0383	0.0223, 0.0289	0.0479, 0.0634	0.0342, 0.571
GOOF		1.030	1.036	1.003	1.029
$\Delta\rho_{max}$ и $\Delta\rho_{min}$, е Å^{-3}		1.390, –1.152	0.668, –0.769	3.013, –2.986	4.154, –2.585

оксалата четырехвалентного нептуния и плутония. Навеску UO_3, $NpO_3{\cdot}2H_2O$ и $PuO_2(OH)_2{\cdot}xH_2O$ в 5–10 мг растворяли в насыщенном водном растворе эквивалентного количества фумаровой кислоты марки ч.д.а. при перемешивании магнитной мешалкой при комнатной температуре. Полученные растворы оставляли для медленного испарения в закрытых флаконах при комнатной температуре и в холодильнике при 6–8°C. В случае урана образуются светло-желтые призматические кристаллы: при пониженной температуре $[UO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ (**Ia**), при комнатной $[UO_2(C_4H_2O_4)H_2O]$ (**II**). В случае нептуния и плутония при комнатной температуре происходит восстановление до Np(V) и Pu(IV) соответственно, о чем свидетельствует изменение цвета реакционной смеси и выделение мелкокристаллического продукта в случае плутония. При пониженной температуре выделяются $[NpO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ (**Ib**) в виде серо-зеленых и $[PuO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ **(Ic)** в виде коричневато-зеленоватых призматических кристаллов, устойчивых в сухом виде.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Kappa Apex II (излучение MoK_α). Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [15]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [16]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018 [17]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов, их

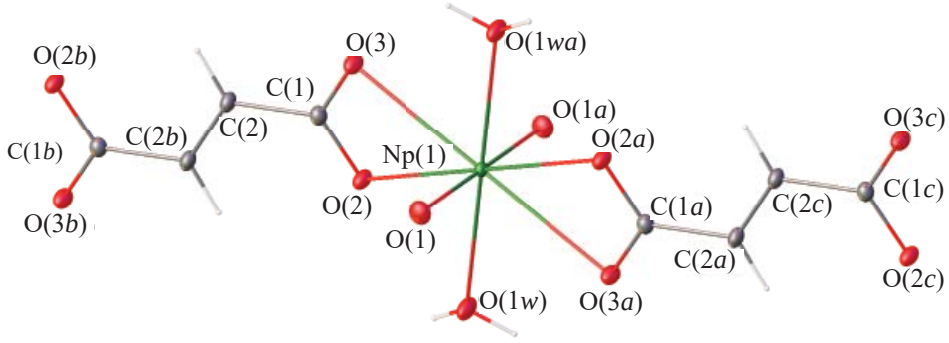


Рис. 1. Фрагмент структуры $[NpO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ (**Ib**). Операции симметрии: *a* – (1 – *x*, 1 – *y*, 1 – *z*), *b* – (–*x*, 2 – *y*, 1 – *z*), *c* – (*x* + 1, *y* – 1, *z*).

позиции уточнены с $U_H = 1.5U_{экв}(O)$ и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H. Атомы H фумарат-ионов введены на геометрически рассчитанные позиции с $U_H = 1.2U_{экв}(C)$.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах приведены в табл. 2, 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозиты CCDC 2171198–2171201.

Таблица 2. Длины связей (Å) и валентные углы (град) в структуре **I** [a]

Связь, угол	**Ia** (An=U)	**Ib** (An=Np)	**Ic** (An=Pu)
Длины связей			
An(1)=O(1)	1.764(2)	1.7493(16)	1.736(4)
An(1)–O(2)	2.424(2)	2.4261(14)	2.431(3)
An(1)–O(3)	2.568(2)	2.5708(15)	2.565(4)
An(1)–O(1*w*)	2.457(2)	2.4546(17)	2.440(4)
C(1)–O(2)	1.275(4)	1.271(3)	1.267(6)
C(1)–O(3)	1.259(4)	1.264(3)	1.267(5)
C(1)–C(2)	1.475(4)	1.476(3)	1.492(7)
C(2)–C(2*b*)	1.338(5)	1.331(4)	1.317(9)
Валентные углы			
O(1)=An(1)=O(1*a*)	180.0	180.0	180.0
O(2)–An(1)–O(3)	51.87(7)	51.93(5)	51.90(11)
O(2)–An(1)–O(1*w*)	64.06(8)	64.21(5)	64.50(12)
O(3)–An(1)–O(1*wa*)	64.97(7)	64.80(5)	64.59(12)
O(2)–C(1)–O(3)	119.3(3)	119.60(18)	119.6(4)
O(2)–C(1)–C(2)	119.3(3)	119.25(18)	119.4(4)
O(3)–C(1)–C(2)	121.4(3)	121.15(19)	121.0(4)
C(1)–C(2)–C(2*b*)	120.2(4)	120.8(3)	119.4(6)

[a] Операции симметрии: *a* – (1 – *x*, 1 – *y*, 1 – *z*), *b* – (–*x*, 2 – *y*, 1 – *z*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура дигидратов $[AnO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ (**I**) относится к типу цепочечных. Атомы An(1) = U(1) (**Ia**), Np(1) (**Ib**), Pu(1) (**Ic**) находятся в центрах инверсии (позиция 2*a*), имеют координационное окружение в виде искаженных гексагональных бипирамид AnO_8 с «ильными» атомами кислорода в апикальных позициях. Экваториальные плоскости бипирамид формируют четыре атома кислорода от двух фумарат-ионов и атомы кислорода двух молекул воды. Окружение центрального атома представлено на примере Np(VI) (рис. 1), длины связей внутри координационного полиэдра (КП) атомов An(VI) приведены в табл. 2. Анион $C_4H_2O_4^{2-}$ выступает как мостиковый лиганд, связывая катионы AnO_2^{2+} в бесконечные электронейтральные цепочки, показанные на примере плутонивого дигидрата (рис. 2). В структуре дигидрата цепочки укладываются в слои, параллельные плоскости (001). При этом в одном слое они

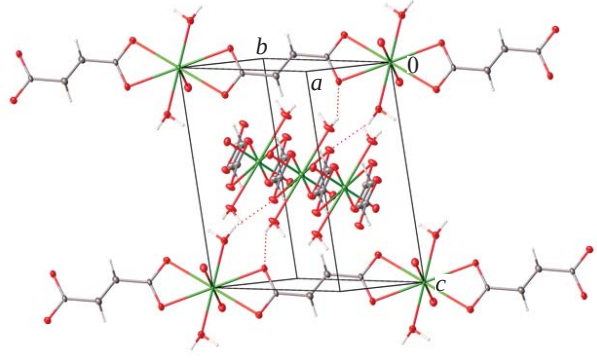


Рис. 2. Электронейтральные цепочки в структуре $[PuO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ (**Ic**). Пунктирными линиями показаны водородные связи.

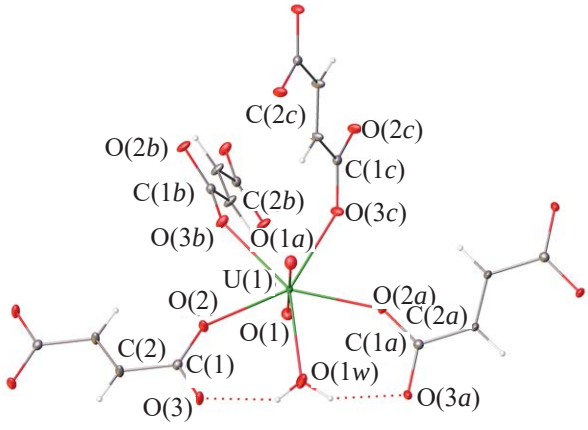


Рис. 3. Фрагмент структуры $[UO_2(C_4H_2O_4)H_2O]$ (**II**). Пунктирными линиями показаны водородные связи. Операции симметрии: *a* – (1 – *x*, *y*, 1/2 – *z*), *b* – (1/2 – *x*, *y* + 1/2, *z*), *c* – (*x* + 1/2, *y* + 1/2, 1/2 – *z*).

вытянуты вдоль направления [110], в соседнем через половину трансляции *c* слое они вытянуты вдоль направления $[1\bar{1}0]$. Водородные связи, образованные молекулами координационно связанной воды, объединяют цепочки из соседних слоев (табл. 3). Акцепторами протонов выступают атомы карбоксилатных групп анионов.

Структура моногидрата $[UO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)]$ (**II**) относится к типу каркасных. Атом U(1) находится в частной позиции 4*c* на оси 2, имеет кислородное окружение в виде искаженной пентагональной бипирамиды UO_7. Экваториальную плоскость бипирамиды формируют атомы кислорода четырех фумарат-ионов и молекулы воды (рис. 3). Длины связей внутри КП приведены в табл. 4. Фумарат-ион является мостиковым лигандом, связывая четыре катиона UO_2^{2+} в каркас (рис. 4). Водородные связи с участием молекулы координационно связанной воды дополнительно объединяют фрагменты структуры вдоль направления [100].

В соединениях со структурой **I** по ряду U(VI)–Np(VI)–Pu(VI) актинидное сжатие в экваториальных плоскостях гексагональных бипирамид не проявляется. Однако налицо тенденция к уменьшению межатомного расстояния в группах AnO_2 (табл. 2). Это хорошо согласуется с данными работы [18], в которой рассмотрено актинидное сжатие в кислородосодержащих соединениях An(VI). В соединениях с КП AnO_8 в ряду U–Np–Pu происходит уменьшение (примерно на 0.01 Å на каждом шаге) длины связей An=O в диоксокатионах AnO_2^{2+}. Уменьшение длины связей An=O в диоксокатионах должно сопровождаться закономерным уменьшением объема полиэдров Вороного–Дирихле. Объем полиэдров Вороного-Дирихле для атомов An(VI) равен: 9.45 $Å^3$ (для **Ia**), 9.38 $Å^3$ (для **Ib**) и 9.26 $Å^3$ (для **Ic**) [19]. Для атома урана в соединении **II** объем полиэдра Вороного–Дирихле равен 9.17 $Å^3$. Это полностью согласуется с величинами 9.4(2) для КП UO_8 и 9.2(1) для КП UO_7, приведенными в работе [20], где рассмотрены особенности стереохимии U(VI) в структурах кристаллов.

Как отмечалось выше, экспериментальные данные для дигидрата **Ia** впервые были получены при комнатной температуре [11], в табл. 1 приведены параметры ячейки для этого соединения. Сравнение параметров ячейки для уранильного дигидрата, полученных при комнатной температуре и 100 K, показало, что параметр *b* не меняется. Наблюдается незначительное уменьшение параметра *a* (~0.02 Å)

Таблица 3. Водородные связи в структурах

D–H···A	D–H, Å	H···A, Å	D···A, Å	D–H···A, град	Операция симметрии для A
$[UO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ (**Ia**)					
O(1*w*)–H(1)···O(3)	0.829(18)	2.20(3)	2.969(3)	154(4)	*x* – 1/2, –*y* + 3/2, *z* – 1/2
O(1*w*)–H(2)···O(2)	0.816(18)	1.98(2)	2.778(3)	167(4)	–*x* + 1/2, *y* – 1/2, –*z* + 1/2
$[NpO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ (**Ib**)					
O(1*w*)–H(1)···O(3)	0.822(17)	2.112(19)	2.913(2)	165(3)	*x* – 1/2, –*y* + 3/2, *z* – 1/2
O(1*w*)–H(2)···O(2)	0.835(17)	1.96(2)	2.771(2)	163(3)	–*x* + 1/2, *y* – 1/2, –*z* + 1/2
$[PuO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ (**Ic**)					
O(1*w*)–H(1)···O(3)	0.856(19)	2.11(4)	2.899(5)	153(7)	*x* – 1/2, –*y* + 3/2, *z* – 1/2
O(1*w*)–H(2)···O(2)	0.865(19)	1.99(4)	2.766(5)	148(5)	–*x* + 1/2, *y* – 1/2, –*z* + 1/2
$[UO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)]$ (**II**)					
O(1*w*)–H(1)···O(3)	0.832(17)	2.013(10)	2.720(2)	142(3)	1 – *x*, *y*, 1/2 – *z*

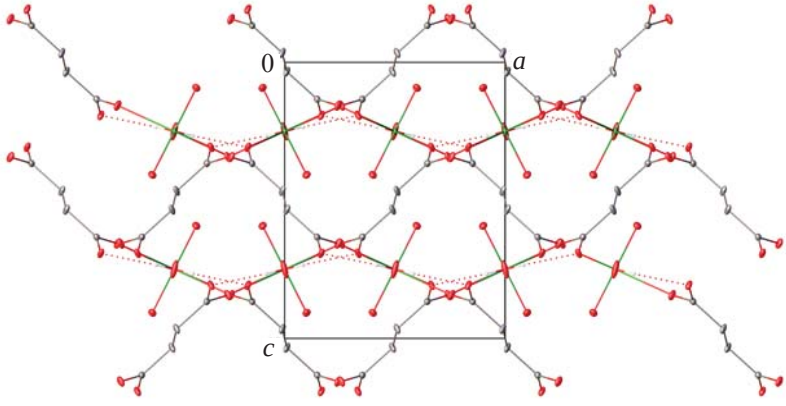


Рис. 4. Кристаллическая упаковка $[UO_2(C_4H_2O_4)H_2O]$ (**II**), проекция вдоль направления [010]. Пунктирными линиями показаны водородные связи.

и угловой характеристики (~0.3°). При понижении температуры происходит заметное уменьшение параметра *c* (~0.13 Å). Такое изменение полностью согласуется со строением. Цепочки в слоях вытянуты вдоль диагоналей [110] и [1$\bar{1}$0]. Такое расположение жестких лигандов с двойной связью C=C обеспечивает неизменность параметров *a* и *b*, но между слоями расстояние сокращается с уменьшением амплитуд температурных смещений атомов. Соответственно уменьшается и параметр *c*.

Рассмотрим особенности строения координационного окружения атомов An(VI) в соединениях **I** и **II**. В структуре дигидратов **I** карбоксилатные группы COO фумарат-иона координированы к катионам AnO_2^{2+} бидентатно-циклическим способом с образованием четырехчленного металлоцикла. В экваториальной плоскости бипирамид AnO_8 длины связей An–O с атомами кислорода фумарат-иона сильно различаются (табл. 2). Обращает на себя внимание тот факт, что атом кислорода O(2) образует более прочную координационную связь и участвует в более прочной водородной связи (табл. 3). В структуре моногидрата **II** тетрадентатно-мостиковый фумарат-ион связывается с четырьмя катионами UO_2^{2+} монодентатным способом, в пентагональной бипирамиде UO_7 налицо другая картина. Координационная связь с атомом O(3) слабее, чем с атомом O(2) (табл. 4), но при этом атом O(2) не задействован в водородном связывании (табл. 3).

Таблица 4. Длины связей (*d*, Å) и валентные углы (ω, град) в структуре **II**[a]

Связь	*d*	Угол	ω
U(1)=O(1)	1.761(2)	O(1)=U(1)=O(1*a*)	178.06(12)
U(1)–O(2)	2.354(2)	O(2)–U(1)–O(3*b*)	72.07(7)
U(1)–O(3*b*)	2.412(2)	O(3*b*)–U(1)–O(3*c*)	73.05(10)
U(1)–O(1*w*)	2.440(4)	O(2)–U(1)–O(1*w*)	71.42(5)
C(1)–O(2)	1.260(3)	O(2)–C(1)–O(3)	122.3(3)
C(1)–O(3)	1.274(3)	O(2)–C(1)–C(2)	118.8(2)
C(1)–C(2)	1.476(4)	O(3)–C(1)–C(2)	119.0(2)
C(2)–C(2*d*)	1.332(5)	C(1)–C(2)–C(2*d*)	121.3(3)

[a]Операции симметрии: *a* – (1 – *x*, *y*, 1/2 – *z*), *b* – (1/2 – *x*, *y* + 1/2, *z*), *c* – (*x* + 1/2, *y* + 1/2, 1/2 – *z*), *d* – (–*x*, 1 – *y*, –*z*).

В табл. 5 приведены геометрические характеристики составных частей структур: максимальное отклонение атомов кислорода от среднеквадратичной экваториальной плоскости бипирамид AnO_8 (**I**) и UO_7 (**II**) ($\Delta_{экв.}$, Å), отклонение атомов кислорода и углерода от среднеквадратичной плоскости фумарат-ионов ($\Delta_{анион}$, Å). Угловые характеристики представлены разворотом карбоксилатных групп относительно углеродного скелета фумарат-ионов (φ_1, град) и диэдрическими углами между экваториальными плоскостями бипирамид и плоскостями анионов (φ_2, град). Фумарат-ионы в структурах **I** и **II** имеют плоское строение. В структуре **I** разворот карбоксилатных групп относительно плоского углеводородного скелета не превышает 9°, в структуре **II** группы COO развенуты на ~3°. Этим фумарат-ион отличается от своего *цис*-изомера – малеат-иона, у которого разворот может достигать ~90° [9].

Таким образом, исследовано строение дигидратов фумаратов An(VI) общего состава $[AnO_2(C_4H_2O_4)(H_2O)_2]$ (An = U, Np, Pu) (**I**) и моногидрата $[UO_2(C_4H_2O_4)H_2O]$ (**II**). Переход от

Таблица 5. Отклонение (Δ, Å) атомов от среднеквадратичной экваториальной плоскости КП AnO_8 (**I**) и UO_7 (**II**) и фумарат-ионов $C_4H_2O_4^{2-}$

Соединение	$\Delta_{экв}$, Å	$\Delta_{анион}$, Å	φ_1, град	φ_2, град	Операции симметрии
Ia	±0.146(2)	±0.058(3)	7.5(7)	15.2(1)	
Ib	±0.148(1)	±0.058(2)	7.6(5)	15.0(1)	
Ic	±0.151(2)	±0.070(5)	9(1)	15.1(2)	
II	±0.019(2)	±0.021(3)	2.8(7)	24.28(8)	
				24.28(8)	$1 + x$, $1 - y$, $1/2 + z$
				66.90(4)	$1/2 + x$, $3/2 - y$, $-z$
				66.90(4)	$1/2 - x$, $3/2 - y$, $1/2 + z$

дигидратов к моногидрату сопровождается как изменением КП атома An(VI) и типа координации фумарат-иона, так и изменением типа структуры. В соединениях со структурой **I** актинидное сжатие проявляется в уменьшении межатомного расстояния в группировках AnO_2 и в уменьшении объема полиэдров Вороного–Дирихле по ряду U(VI)–Np(VI)–Pu(VI).

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 266–267. P. 69–109.
2. *Borkowski L.A., Cahill C.L.* // Cryst. Growth Des. 2006. Vol. 6, N 10. P. 2241–2247.
3. *Сережкина Л.Б., Новиков С.А., Григорьев М.С., Колотилина М.А., Сережкин В.Н.* // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 5. С. 390–394.
4. *Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Новиков С.А., Колотилина М.А., Сережкин В.Н.* // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 34–38.
5. *Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D.* // Dalton Trans. 2003. P. 2813–2814.
6. *Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Бессонов А.А.* // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 2. С. 100–107.
7. *Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Полякова И.Н., Муази Ф.* // Координац. химия. 2007. Т. 33, № 1. С. 63–69.
8. *Bombieri G., Benetollo F., Rojas R.M., De Paz M.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43, N 12. P. 3203–3207.
9. *Savchenkov A.V., Grigoriev M.S., Udivankin P.A., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Polyhedron. 2017. Vol. 127. P. 331–336.
10. *Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Старикова И.А.* // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 6. С. 521–523.
11. *Bombieri G., Benetollo F., Rojas R.M., De Paz M.L., Del Pra A.* // Inorg. Chim. Acta. 1982. Vol. 61. P. 149–154.
12. *Falaise C., Volkringer C., Loiseau T.* // Cryst. Growth Des. 2013. Vol. 13. P. 3225−3231.
13. *Rojas R. M., De Paz M. L., Vila E.* // J. Therm. Anal. 1985. Vol. 30. P. 83–96.
14. *Федосеев А.М., Гоголев А.В., Шилов В.П.* // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 6. С. 502–509.
15. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
17. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.
18. *Сережкин В.Н., Савченков А.В., Сидоренко Г.В., Сережкина Л.Б.* // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 4. С. 297–307.
19. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14, N 7. P. 3576–3586.
20. *Сережкин В.Н., Карасев М.О., Сережкина Л.Б.* // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 2. С. 97–105.

РАДИОХИМИЯ, 2023, том 65, № 1, с. 23–29

УДК 546.791

ВЛИЯНИЕ КАТИОН-КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОКИСЛЕНИЕ УРАНА(IV) КИСЛОРОДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. В. П. Шилов*, А. М. Федосеев**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
*e-mail: *shilovV@ipsi.rssi.ru, **A.Fedosseev@gmail.com*

Поступила в редакцию 01.08.2022, после доработки 17.10.2022, принята к публикации 24.10.2022

Проанализированы опубликованные данные о кинетике окисления U(IV) кислородом в растворах $HClO_4$ и H_2SO_4, в средах, близких к нейтральным, и в бикарбонатных растворах. В кислых растворах при [U(IV)] = 0.005–0.02 моль/л скорость реакции $-d[U(IV)]/dt = k[U(IV)][O_2][H^+]^n$, n изменяется от –1 до –2 с ростом ионной силы от 0.5 до 4. В реакцию с O_2 вступают ионыUOH^{3+} и $U(OH)_2^{2+}$, что приводит к появлению UO_2^+ и HO_2. UO_2^+ диспропорционирует и вместе с HO_2 участвует в цепной реакции. Повышение $[H^+]$ и $[SO_4^{2-}]$ снижает долю UOH^{3+} и$U(OH)_2^{2+}$, ускоряет диспропорционирование U(V) и замедляет окисление. Ионы UO_2^{2+}, $U(OH)_2^{2+}$ и USO_4^{2+} связываютUO_2^+ в комплексы, что тормозит окисление U(IV). При [U(IV)] > 0.02 моль/л реакция замедляется. В растворах с pH > 1.5 реакцию $U(OH)_2^{2+}$ с O_2 ускоряют ионы U(VI), они образуют комплекс с U(IV). Комплекс превращается в U(V), который реагирует с O_2 быстрее, чем U(IV). В бикарбонатных растворах кинетика реакции окисления зависит от [U(IV)]. Добавление U(VI) ускоряет процесс.

Ключевые слова: уран(IV), хлорная и серная кислота, кислород, кинетика, катион-катионные комплексы.

DOI: 10.31857/S0033831123010033, **EDN:** OGGDXG

ВВЕДЕНИЕ

Растворы урана (IV) используют в экстракционной технологии при переработке отработавшего ядерного топлива АЭС, при анализе руд, минералов, объектов окружающей среды. Уран(IV) неустойчив в аэрированных растворах. Кинетика окисления урана(IV) кислородом изучена в ряде работ весьма подробно. Основное внимание уделялось роли гидролиза U(IV) в процессе его окисления. В настоящем сообщении кроме гидролиза рассмотрены условия образования катион-катионных комплексов между ионами урана в разных степенях окисления, в частности влияние концентрации U(IV). Возникновение комплексов различным образом отражается на устойчивости U(IV).

Кинетика реакций окисления U(IV) кислородом в растворах $HClO_4$. Реакция U(IV) + O_2 ([U(IV)] = 0.005–0.15 моль/л) в растворе 0.05–0.5 моль/л $HClO_4$ и переменной ионной силе при 30°C исследована в работе [1]. Стехиометрия реакциописывается уравнением

$$2U^{4+} + O_2 + 2\,H_2O = 2\,UO_2^{2+} + 4H^+. \qquad (1)$$

В растворе с концентрацией $HClO_4$ <0.2 моль/л при постоянном давлении O_2 скорость реакции передается уравнением первого порядка по [U(IV)] в диапазоне 0.005–0.016 моль/л U(IV):

$$-d[U(IV)]/dt = k'[U(IV)]. \qquad (2)$$

В растворе 0.5 моль/л $HClO_4$, содержащем 0.05–0.15 моль/л U(IV), наблюдается отклонение от первого порядка (замедление) после протекания реакции более, чем на 50%. В растворах 0.08–0.5 моль/л $HClO_4$ величина k' обратно пропорциональна концентрации кислоты. Зависимость k' при пропускании кислорода и воздуха через раствор 0.08 и 0.5 моль/л $HClO_4$ прямо пропорциональна

парциальному давлению O_2. Поэтому в растворах 0.08–0.5 моль/л $HClO_4$ скорость реакции описывается уравнением

$$-d[U(IV)]/dt = k[U(IV)][O_2][H^+]^n, \quad (3)$$

где $n = -1$.

В области $[HClO_4] < 0.08$ моль/л уравнение (3) не соблюдается. При 30°C в растворе 0.5 и 0.08 моль/л $HClO_4$ k = 0.011 и около 0.019 $с^{-1}$ соответственно (по рис. 6 работы [1]) На первый взгляд зависимость скорости от $[H^+]^{-1}$ свидетельствует о том, что в реакцию с кислородом вступает ион UOH^{3+}

$$U^{4+} + H_2O = UOH^{3+} + H^+. \quad (4)$$

С ростом $[H^+]$ его доля падает. Рассмотрим, каким образом эта доля зависит от $[H^+]$. Константа гидролиза U^{4+}, т.е. константа равновесия реакции (4), K, при 25°C и ионной силе 0.19 равна 0.05, по другим данным при 24.7°C и ионной силе 0.19 найдено, что K = 0.075 [2, с. 353]. Если использовать K = 0.05 или 0.075, то в растворе 0.08 моль/л $HClO_4$ доля UOH^{3+} составляет 38.5 или 48.4%, в растворе 0.5 моль/л $HClO_4$ – 9.1 или 13%. Увеличение $[H^+]$ в 6.25 раз уменьшает долю UOH^{3+} в 4.27 или 3.72 раза, т.е. нет обратно пропорциональной зависимости доли UOH^{3+} от $[H^+]$. Экспериментально найденная зависимость скорости от $[H^+]$ указывает на протекание дополнительной реакции. Авторы работы [1] предлагают следующую схему процесса окисления U(IV):

$$UOH^{3+} + O_2 + H_2O \rightarrow UO_2^+ + HO_2 + 2H^+, \quad (5)$$

$$UO_2^+ + O_2 + H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + HO_2, \quad (6)$$

k_6 = 31.4 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ [3],

$$UOH^{3+} + HO_2 + H_2O \rightarrow UO_2^+ + H_2O_2 + 2H^+, \quad (7)$$

$$UO_2^+ + HO_2 + H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + H_2O_2, \quad (8)$$

$$U^{4+} + H_2O_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2H^+. \quad (9)$$

Для реакции U(IV) + H_2O_2 в растворе 2 моль/л $HClO_4$ k = 0.93 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ [4], в растворе 0.4 моль/л H_2SO_4 k = 0.41 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ [5]. При окислении U(IV) пероксидом водорода в растворе, насыщенном бензолом, появляется фенол [5], что свидетельствует о протекании реакций

$$U^{4+} + H_2O_2 + H_2O \rightarrow UO_2^+ + OH^\cdot + 3H^+, \quad (10)$$

$$C_6H_6 + OH^\cdot \rightarrow C_6H_5OH. \quad (11)$$

В отсутствие бензола идут реакции

$$U^{4+} + OH + H_2O \rightarrow UO_2^+ + 3H^+, \quad (12)$$

$$UO_2^+ + H_2O_2 + H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + OH + H_2O, \quad (13)$$

k_{13} = 55 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ [6],

$$UO_2^+ + OH + H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + H_2O. \quad (14)$$

Константа скорости k_{14} сравнима с k_{12}, но реакция (14) в первом приближении не учитывается, так как $[U^{4+}] > [UO_2^+]$.

Авторы работы [1] отмечают, что возможна реакция (15), особенно при повышенной концентрации кислоты, но во внимание ее не принимают:

$$2UO_2^+ + 4H^+ = UO_2^{2+} + U^{4+} + 2H_2O. \quad (15)$$

Скорость реакции (15) описывается [7] уравнением (16):

$$-d[U(V)]/dt = k_{15}[U(V)]^2(H^+), \quad (16)$$

где (H^+) – активность ионов водорода, k_{15} = 130 ± 4 л^2·моль$^{-2}$·с$^{-1}$ при ионной силе I = 0.4 и 25°C. В работе [8] установлено, что в кислых растворах кинетическое уравнение имеет вид

$$-d[U(V)]/dt = k_{15}[U(V)]^2[H^+], \quad (17)$$

здесь при I = 3.8 ($NaClO_4$) в диапазоне $[H^+]$ = 0.026–3.7 моль/л и 25°C среднее значение k_{15} = 1800 л^2·моль$^{-2}$·с$^{-1}$. Из приведенных данных видно, что увеличение ионной силы ускоряет реакцию (15).

Квантово-химическими расчетами показано, что реакции диспропорционирования U(V) протекают через образование катион-катионного комплекса, например димера U(V)·U(V) [9]. Установлено тормозящее действие на эту реакцию иона UO_2^{2+}, что связано с возникновением катион-катионного комплекса U(V)·U(VI) [10]. В растворе U(V) протекают реакции (15), (18) и (19):

$$U(V) + U(VI) = U(V)\cdot U(VI), \quad (18)$$

$$U(V) + U(V)\cdot U(VI) \rightarrow U(IV) + 2U(VI). \quad (19)$$

Из-за образования комплекса снижается стационарная концентрация UO_2^+ и падают скорости реакций (6), (8) и (13) соответственно. В реакциях (18) и (19) серьезную рольиграет концентрация ионов урана и водорода. Это видно на вышеприведенном примере растворов 0.05–0.15 моль/л U(IV), когда окислено более половины U(IV).

Реакция (1) исследована в растворе $HClO_4$ с ионной силой 1.0 ($NaClO_4$) [11]. Найдено, что при $[H^+] > 0.05$ моль/л реакция (1) первого порядка относительно [U(IV)] ([U(IV)] = 0.0137 моль/л). Порядок реакции по кислороду равен 1. Кинетическое уравнение имеет вид

$$-d[U(IV)]/dt = k_1[U(IV)][O_2]. \quad (20)$$

Зависимость k_1 от $[H^+]$ в интервале 0.105–0.95 моль/л изменяется от 24.0×10^{-2} до 1.52×10^{-2} л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

По нашим расчетам, в координатах $\lg[H^+]$–$\lg k_1$ наклон $\Delta\lg k_1/\Delta\lg[H^+] = -1.25$. Таким образом, уравнение (20) переходит в уравнение (3), и $n = -1.25$. Увеличение в отрицательную сторону n связано с ростом ионной силы в работе [11] по сравнению с [1].

Кинетика реакции (1) в растворе $HClO_4$ с ионной силой $I = 4$ изучена в работе [12]. Скорость реакции описывается уравнением (21), подобным уравнению (20):

$$-d[U(IV)]/dt = k_1[U(IV)]pO_2, \quad (21)$$

где pO_2 – парциальное давление кислорода. Константа скорости второго порядка k_1 равна $(3.8 \pm 0.8) \times 10^{-5}$ с$^{-1}$·атм$^{-1}$ при $[H^+] = 0.5$ моль/л, $I = 4$ и 50°C.

Для определения порядка реакции относительно H^+ изучали зависимость константы скорости первого порядка k' в опытах с пропусканием кислорода.

Зависимость k' от $[H^+]$ при 50°C и [U(IV)] = 0.02 моль/л имеет следующий вид:

$[H^+]$, моль/л	0.5	1.0	2.5	2.0	2.0	3.0
$k_1 \times 10^5$, с$^{-1}$	28.9	8.61[o]	4.03	2.39	2.17	0.97

В координатах $\lg[H^+]$–$\lg k_1$ экспериментальные точки лежат на прямой, $n = \Delta\lg k_1/\Delta\lg[H^+] = -2$. Более резкая зависимость k_1 от $[H^+]$ в растворе с $I = 4$ по сравнению с $I = 1$ связана с влиянием ионной силы на диспропорционирование UO_2^+. Кроме того, нужно учитывать, что гидролиз U(IV) усиливается с повышением температуры [2]. При 50°C часть урана(IV) существует в виде иона $U(OH)_2^{2+}$,

$$UOH^{3+} + H_2O = U(OH)_2^{2+} + H^+, \quad (22)$$

или с учетом реакции (4) в нагретом растворе существует равновесие

$$U^{4+} + 2H_2O = U(OH)_2^{2+} + 2H^+.$$

В растворе идут реакции (5) и

$$U(OH)_2^{2+} + O_2 \rightarrow UO_2^+ + HO_2 + H^+. \quad (23)$$

Отмечается [12], что скорость реакции (1) зависит от [U(IV)]. При [U(IV)] = 0.1 моль/л ($I = 4$ и 50°C) скорость передается уравнением нулевого порядка относительно [U(IV)]:

$$-d[U(IV)]/dt = k_0. \quad (24)$$

Отклонения от линейной зависимости наблюдаются после завершения реакции на 60–80%. Влияние $[H^+]$ на константу скорости k_0 видно из следующих данных:

$[H^+]$, моль/л	0.5	1.0	1.5	2.0
$k_0 \times 10^6$, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$	3.06	2.39	1.31	0.56

Порядок скорости реакции резко изменяется с ростом $[H^+]$. Мы считаем, что ион $U(OH)_2^{2+}$ подобно U(VI) способен образовывать катион-катионный комплекс с UO_2^+:

$$U(OH)_2^{2+} + UO_2^+ = U(IV)\cdot U(V). \quad (25)$$

Известно, что в водно-органических растворах образуется комплекс Th(IV)·Np(V) [13], в таких средах усиливается гидролиз An^{4+} [14]. Поэтому реакция (25) вполне реальна. Уже отмечалось, что образование катион-катионного комплекса снижает стационарную концентрацию UO_2^+ и скорость реакции (1). Из-за окисления U(IV) должна снижаться концентрация $U(OH)_2^{2+}$ и возрастать концентрация UO_2^{2+}. Но накопление U(VI) приводит к появлению комплекса U(V)·U(VI), что обеспечивает почти постоянную концентрацию UO_2^+ и постоянную скорость реакции (1) до тех пор, пока [U(IV)] не достигнет примерно 0.03 моль/л.

Изменение порядка реакции окисления U(IV) наблюдали в работе [15]. В растворе 0.372 моль/л H_2SO_4 при окислении кислородом воздуха и 20°C k' следующим образом зависит от U(IV):

$[U(IV)] \times 10^2$, моль/л	1.42	4.01	10.5
$k' \times 10^4$, с$^{-1}$	5.7	1.6	0.36

В растворе H_2SO_4, содержащем U(IV), возникает сульфатный комплекс USO_4^{2+}. Этот ион образует с ионом UO_2^+ катион-катионный комплекс:

$$USO_4^{2+} + UO_2^+ = U(IV)\cdot U(V). \quad (26)$$

Связывание U(V) замедляет окисление U(IV). Чем больше [U(IV)], тем больше $[USO_4^{2+}]$ и меньше стационарная концентрация UO_2^+.

Ион H^+ тормозит окисление U(IV) кислородом в сульфатно-сернокислых растворах [15]. В смеси $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ при $[HSO_4^-] = 1.325$ моль/л и 20 ± 1°C k' следующим образом зависит от $[H^+]$:

$[H^+]$, моль/л	0.77	1.78	2.65
$k' \times 10^4$, $с^{-1}$	2.90	0.60	0.22

Порядок по $[H^+]$ близок к –2. Эффект торможения вызван образованием сульфатных комплексов и ускорением диспропорционирования U(V) в присутствии H_2SO_4 [16]. Увеличение $[SO_4^{2-}]$ от 0 до 2.74 моль/л $(NH_4)_2SO_4$ при $[H_2SO_4] = 0.086$ моль/л тормозит реакцию (1) из-за образования сульфатных комплексов U(IV) и комплексов U(IV)·U(V).

В работе [15] установлено, что от добавления $NaHSO_4$ в раствор $HClO_4$ при $[H^+] = 0.49$ моль/л, I = 1.0 и 25°C константа скорости второго порядка k_1 изменяется следующим образом:

$[HSO_4^-]$, моль/л	0	0.01	0.02	0.03	0.05	0.07	0.10
$k_1 \times 10^2$, $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	3.86	3.12	2.60	2.20	1.58	1.30	1.02

Замедление реакции (1) вызвано и образованием сульфатных комплексов U(IV), и возникновением катион-катионного комплекса U(IV)·U(V), и ускорением диспропорционирования U(V) в присутствии H_2SO_4.

Поведение U(IV) в контакте с O_2 в средах с pH 1.5–7.4 интересно в связи с миграцией актинидов в окружающей среде и размещением радиоактивных отходов. Эта проблема вкратце изучена в работах [17, 18]. Были использованы растворы, содержащие 1×10^{-4}–3×10^{-3} моль/л U(IV). За кинетикой окисления U(IV) (концентрация U(IV) была заметно ниже использованной в предыдущих работах) кислородом следили методом спектрофотометрии. Для этого аликвоту раствора U(IV) смешивали с раствором 0.5 моль/л $HClO_4$, содержащим соединение ненасыщенного фосфорвольфрамата $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$. При этом возникал комплекс, окрашенный в красно-фиолетовый цвет:

$$U^{4+} + 2\ K_7P_2W_{17}O_{61}^{3-} = K_mU(P_2W_{17}O_{61})_2^{16-m-}. \quad (27)$$

В спектре поглощения комплекса имеется узкая полоса с максимумом при 510 нм, ε = 1000 $л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$ [19].

На кинетических кривых окисления U(IV) наблюдается индукционный период, который сокращается с увеличением pH от 1.60 до 4.14. Индукционный период связан с накоплением U(VI). Это подтверждается тем, что внесенный в самом начале U(VI) ускоряет окисление U(IV). Принимая во внимание известные константы гидролиза U(IV), авторы работ [17, 18] считают, что при pH 1.8 примерно 80% урана(IV) существует в виде иона $U(OH)_2^{2+}$. Поэтому в растворе протекают реакции (23), (28)–(30) и (6), (8), (13), (14):

$$U(OH)_2^{2+} + HO_2 \rightarrow UO_2^+ + H_2O_2 + H^+, \quad (28)$$

$$U(OH)_2^{2+} + H_2O_2 \rightarrow UO_2^+ + OH + H_2O + H^+, \quad (29)$$

$$U(OH)_2^{2+} + OH \rightarrow UO_2^+ + H_2O + H^+. \quad (30)$$

В слабокислом растворе реакция (15) идет справа налево. Авторы работ [17, 18] предполагают, что в этом случае сначала быстро возникает комплекс:

$$U(OH)_2^{2+} + UO_2^{2+} = \text{комплекс}. \quad (31)$$

Комплекс медленно распадается на 2 иона UO_2^+. В отдельном эксперименте взвешенное количество Cs_2UCl_6 добавляли в кювету с раствором 0.1 моль/л $UO_2(NO_3)_2$ и спектр поглощения регистрировали в диапазоне длин волн 400–1200 нм. В пределах менее 5 мин в спектре появляется полоса при 737 ни, отвечающая возникновению комплекса U(V)·U(VI) по реакции (18). Следовательно, перед этим прошла реакция (15) справа налево. После измерений спектра поглощения pH раствора был равен 1.48.

Рассчитанная по начальному участку кинетической кривой константа скорости первого порядка k' увеличивается от 2.8×10^{-4} до 72×10^{-4} $с^{-1}$ при повышении pH от 1.80 до 4.14. Рост pH до 7.38 снижает k' до 7.9×10^{-4} $с^{-1}$, что связано с полимеризацией U(IV). Некоторый разброс величин k' при одном и том же pH связан с локальным пересыщением в момент внесения аликвоты кислого раствора $U(ClO_4)_4$, образуется полимер, что снижает долю U(IV), вступающего в реакцию с O_2. Нагревание ускоряет окисление U(IV) при pH 2.0–2.5, при более высоких pH процесс трудно контролируется. Необходимо отметить, что HO_2 с ростом pH переходит в O_2^-:

$$HO_2 = O_2^- + H^+, \ pK_a = 4.8. \quad (32)$$

Роль O_2^- во взаимодействии с U(IV) и U(V) при pH 5–7 неясна. Поэтому реакции с O_2^- не рассматриваются.

Исчезновение индукционного периода при pH выше 4 вызвано тем, что реакция образования U(V) не протекает.

Гидролизованный U(IV) образует полимер с захваченным U(VI). Скорость образования полимера зависит от pH. При низком pH комплекс U(IV)·U(VI), образованный по реакции (31), распадается на ионы U(V). При pH выше 4 протекает только полимеризация. В дезаэрированных растворах, содержащих U(IV) и U(VI), образование полимера происходит при pH < 3. Коллоидные частицы придают раствору черный цвет [17, 18]. По данным работ [18, 20], при 25°Св растворе, насыщенном аргоном, где [U(VI)] = [U(IV)] = 4.38×10^{-4} моль/л, почернение начинается через 40 мин после добавления U(IV). Конечный pH раствора был 2.5. Кинетическая кривая при 350 нм имеет S-образный вид. Индукционный период удлиняется при 18–20°C и резко уменьшается при 80°C. Рост pH исследуемого раствора от 2.5 до 2.9 приводит к исчезновению индукционного периода. Световое поглощение в широком диапазоне длин волн (особенно коротких) не увеличивается после 1.5–2 ч [18]. Хотя раствор черного цвета, он не мутный. Без доступа воздуха светопоглощение не меняется в течение месяца. Центрифугирование при 1750g не разделило фазы, но центрифугирование в течение 1 ч при 5500g отделило черную твердую фазу. Черный осадок медленно растворяется в 1 моль/л $HClO_4$ (при барботировании аргона). В спектре поглощения раствора обнаружены полосы, характерные для U(IV) и U(VI). Отношение концентраций U(IV)/U(VI) равно 0.17. В отдельном опыте было показано, что добавление к черному раствору ацетатного буфера (pH 4.5) до 0.07 моль/л сразу вызывает выпадение осадка.

Черный полимер образуется при фотовосстановлении U(VI) в насыщенном Ar водном растворе, содержащем 4.2 ммоль/л $UO_2(ClO_4)_2$ и 0.5 моль/л C_2H_5OH, при pH 2.5. После облучения раствора двумя ртутными лампами СВД 120 А в течение 10 мин поглощение при 420 нм, отвечающее U(VI), уменьшилось в 2 раза. В растворе имели место реакции

$$UO_2^{2+} + h\nu \rightarrow {}^*UO_2^{2+}, \quad (32)$$

$${}^*UO_2^{2+} + C_2H_5OH \rightarrow UO_2^+ + \text{продукты}. \quad (33)$$

Со временем происходило медленное увеличение поглощения по всему диапазону длин волн, раствор становился черным, т.е. проходили реакции (15), (31) и полимеризации. Отмечается, что образование частиц гидроксида U(VI) не наблюдается при pH < 5.5.

Изучение черного осадка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [18] показало наличие U(IV) и U(VI). В диапазоне концентраций урана 1×10^{-4}–3×10^{-3} моль/л в коллоидных частицах отношение U(IV)/U(VI) изменяется от 1 : 5 до 5 : 1 в анаэробных условиях при 20–100°C.

Чтобы предсказать поведение урана и других актинидов в природных водах необходимо знать возможные пути перехода урана и других актинидов в миграционную форму. Один из путей – окисление гидроксидов урана(IV) кислородом воздуха в присутствии HCO_3^-. Реакция U(IV) с O_2 в растворах 1.0–0.01 моль/л $NaHCO_3$ при барботировании воздуха и 19°C изучена в работе [21]. Концентрацию U(IV) определяли спектрофотометрически, используя $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$. Было показано, что в растворе 1 моль/л $NaHCO_3$ при [U(IV)] = 21 ммоль/л на кинетической кривой наблюдается индукционный период, после которого реакция ускоряется и кривая приобретает форму, обычную для реакций первого порядка. Автокаталитический характер виден более ясно на графике в координатах время–lg[U(IV)]. Когда [U(IV)] уменьшается до 3 ммоль/л, индукционный период становится короче, и он исчезает в растворе 1 ммоль/л U(IV). Такое поведение U(IV) при содержании выше 1 ммоль/л связано, вероятно, с его полимеризацией. Линейная часть кривой в полулогарифмических координатах может быть описана уравнением (2). Добавление U(VI) ускоряет реакцию окисления в растворе 1 моль/л $NaHCO_3$, содержащем 0.1–0.5 ммоль/л U(IV). Значения константы скорости окисления U(IV) в этом случае k_2' даны ниже

[U(VI)], ммоль/л	0	1.1	2.0	3.1	6.0	12	21	30	40	51
$k_2' \times 10^3$, c^{-1}	5.9	5.8	7.7	12	31	25	29	29	33	42

Видно, что $k_2' = k_1' + A[U(IV)]$, т.е. образуется комплекс U(IV)·U(VI). Расчет, проведенный с использованием потенциалов пар U(VI)/U(V) и U(V)/U(IV) в растворе 1 моль/л $NaHCO_3$, показал, что концентрация U(V), отвечающая равновесию

Таблица 1. Влияние условий на константу скорости реакции U(IV) (концентрация <1 ммоль/л) с O_2

t, °C	[$NaHCO_3$], моль/л	k_1', $с^{-1}$	[O_2], моль/л	$k = k_1'/[O_2]$, $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$
19	1.0	5.2 ± 0.6	0.217	24.0
30	1.0	15.1 ± 1.0	0.190-	75.5
39	1.0	23.7 ± 1.6	0.176	134.8
50	1.0	54.5 ± 3.5	0.166	328
19	0.5	11.3 ± 1.4		
19	0.3	14.3 ± 4.5		
19	0.03	0.1 ± 2.6		
19	0.01	0.1 ± 0.8		

(15) в данных условиях, имеет весьма низкое значение. Реакция (15), проходящая справа налево, не вносит вклад в появление U(V). В комплексе U(IV)·U(VI) окисление U(IV) протекает быстрее, чем в гидроксокарбонатном комплексе U(IV).

В растворе 0.1 моль/л $NaHCO_3$ индукционный период появляется даже при содержании U(IV) 0.1 ммоль/л и становится более заметным при 0.3–1 ммоль/л U(IV). В растворе 0.03–0.01 моль/л $NaHCO_3$ скорость значительно отличается от опыта к опыту (табл. 1). Очевидно, процесс зависит от доли U(IV) в коллоидной или в метастабильной ионно-дисперсной форме.

С учетом форм существования U(IV) и U(V) в растворе 1 моль/л $NaHCO_3$ реакции U(IV) с O_2 могут быть представлены в виде

$$U(OH)_2(CO_3)_2 + O_2 \rightarrow UO_2CO_3^- + O_2^-. \qquad (34)$$

Далее следуют реакции, подобные реакциям (28)–(30).

Окисление U(IV) в растворах $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ кислородом воздуха изучено в работе [22]. Константа скорости нулевого порядка k_0 изменяется в зависимости от состава раствора (комнатная температура):

[Na_2CO_3], моль/л	0.25	0.15	0.083
[$NaHCO_3$], моль/л	1.00	0.60	0.333
$k_0 \times 10^6$, $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$	2.22	2.80	3.27

В заключение нужно отметь, что при окислении урана(IV) молекулярным кислородом из-за появления промежуточных частиц HO_2 и UO_2^+ возникает цепная реакция. Кроме того, UO_2^+ диспропорционирует и образует комплексы с ионами UO_2^{2+}, $U(OH)_2^{2+}$ и USO_4^{2+}. Комплексы снижают стационарную концентрацию UO_2^+, что замедляет цепную реакцию. Некоторую роль в процессе окисления играют комплексы U(IV) cU(VI).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Ф. Муази (Ph. Moisy) и Е.В. Шиловой за помощь в подборе библиографического материала.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Halpern J., Smith J.G.* // Can. J. Chem. 1956. Vol. 34. P. 1419–1427.
2. *Вайгель Ф. Уран* //Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова и Н.Н. Крота. М.: Мир. 1991. Т. 1. С. 186–460.
3. *Bakac A., Espenson J.H.* // Inorg. Chem. 1995. Vol. 34, N 7. P. 1730–1753.
4. *Baker B.F., Newton T.W.* // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65, N 10. P. 1897–1899.
5. *Bhattacharyya P.K., Saini R.D.* // Radiat. Phys. Chem. 1979. Vol. 13, N 1–2. P. 57–63.
6. *Elliot A.J., Radamshi S., Pica J.* // Can. J. Chem. 1986. Vol. 64. P. 314.
7. *Kern D.M.H., Orlemann E.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71, N 6. P. 2102–2106.
8. *Orlemann E.F., Kern D.M.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75, N 12. P. 3068.
9. *Steele H., Taylor R.* // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, N 16. P. 6311.
10. *Newton T.W., Baker F.B.* // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, N 8. P. 1166–1170.
11. *Sobkovsky J.* // Roczn. Chem. Ann. Soc. Chim. Polon. 1966. Vol. 40, N 2. P. 271–280.
12. *Колтунов В.С., Еловских Н.Н., Панкратова З.Д., Рещиков Б.П.* // ЖФХ. 1974. Т. 48, № 11. С. 2739–2741.
13. *Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н.* // Радиохимия. 1991. Т 33, № 5. С. 87–91.

14. *Федосеев А.М., Перетрухин В.Ф., Орлова М.М., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 6. С. 804–808.

15. *Сударикова Б.Н., Захаров-Нарциссов О.И., Очкин А.В.* // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1963. № 43. С. 78–81.

16. *Bressat R., Claudel B., Feve M., Georgio G.* // C.R. Acad. Sci. 1968. C 267, No 12. P.707–710.

17. *Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М., Перетрухин В.Ф., Гоголев А.В., Делегард К.Г.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 5. С. 412–416.

18. *Shilov V.P., Yusov A.B., Peretrukhin V.F., Delegard C.H., Gogolev A.V., Fedosseev A.M., Kazansky L.P.* // J. Alloys Compd. 2007. Vols. 444–445. P. 333–338.

19. *Bion L., Moisy Ph., Madic C.* // Radiochim. Acta. 1995. Vol. 69, N 4. P. 251–257.

20. *Гоголев А.В., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Юсов А.В., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 4. С. 305–307.

21. *Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М., Перетрухин В.Ф., Делегард К.Г.* // Радиохимия. 2008. № 5. С. 397–402.

22. *Каневский Е.А., Гончаров И.В., Ренгевич В.Б.* // Радиохимия. 1965. Т. 7, № 5. С. 579.

УДК 544.344

СРАВНЕНИЕ БАЗ ДАННЫХ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2023 г. И. В. Пешкичев*, И. Р. Макеева

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина»,
456770, Снежинск Челябинской обл., ул. Васильева, д. 13
**e-mail: i.v.peshkichev@vniitf.ru*

Поступила в редакцию 18.04.2022, после доработки 07.10.2022, принята к публикации 11.10.2022

Для определения применимости баз данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ для решения задач в области термодинамического моделирования физико-химических процессов радиохимических технологий проведен обзор наполнения современных баз данных. В работе рассмотрены базы данных программных средств FactSage, Thermo-Calc, HSC Chemistry, MTDATA, ИВТАНТЕРМО, TeDy, а также специализированной базы данных SmartDB. Выявлено отсутствие данных о термодинамических свойствах некоторых соединений актинидов, части органических соединений, характерных для радиохимических технологий. По результатам сравнения определены наиболее подходящие для использования при моделировании радиохимических технологий базы данных.

Ключевые слова: термодинамические свойства, TEDY, база данных, программные средства, термодинамическое моделирование.

DOI: 10.31857/S0033831123010045, **EDN:** OGPCAK

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическое моделирование является удобным инструментом для исследования и анализа поведения различных физико-химических систем. Для проведения термодинамического моделирования необходимы данные по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ. Разработка и развитие радиохимических технологий в рамках государственной программы Российской Федерации «Развитие атомного энергопромышленного комплекса», в том числе технологий переработки отработавшего ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами, повышает актуальность развития баз данных по термодинамическим свойствам веществ, характерных для радиохимических технологий.

К настоящему времени наиболее развитыми базами данных термодинамических характеристик веществ обладают следующие программные продукты:

– FactSage – CRCT (Centre for Research in Computational Thermochemistry), Квебек, Канада [1];

– Thermo-Calc – Thermo-Calc Software, Стокгольм, Швеция [2];

– HSC Chemistry – Outotec Research Center, Пори, Финляндия [3];

– MTDATA – National Physical Laboratory, Лондон, Великобритания [4];

– ИВТАНТЕРМО – ОИВТ РАН, Москва, Россия [5];

– TeDy – РФЯЦ-ВНИИТФ, Снежинск, Россия [6];

– SmartDB – ИБРАЭ РАН, Москва, Россия [7].

Для сравнения возможностей и наполнения баз термодинамических данных проведен анализ источников [1–7].

ОПИСАНИЕ БАЗ ДАННЫХ FactSage

Программный продукт FactSage (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) состоит из нескольких модулей (информационных, расчетных и обработки данных), которые обеспечивают доступ

к БД свойств веществ и растворов и ее редактирование. FactSage позволяет формировать таблицы, строить графики, выполнять термодинамические расчеты. FactSage направлен на решение задач в области металлургии, электрохимии, неорганической химии, коррозии, керамики и т.п. и используется более чем на 800 научных и производственных площадках.

Пользователям FactSage доступны следующие базы данных термодинамических свойств:

– FactPS – включает в себя данные о 4777 индивидуальных веществах;

– FToxid – БД по оксидам. Содержит данные для 374 стехиометрических оксидов и 87 оксидных растворов;

– FTsalt – БД по солям. Содержит данные для 221 чистой соли и 79 растворов, образованных из различных комбинаций катионов и анионов;

– FTmisc – смешанная БД по сульфидам и сплавам;

– FTOxCN – БД по оксикарбонитридным системам;

– FTlite – БД для расчета термодинамического и фазового равновесия в алюминиевых и магниевых сплавах;

– FTnucl – БД, разработанная для атомной отрасли. Содержит данные о свойствах индивидуальных веществ и растворов, состоящих из следующих элементов: (Th, U, Np, Pu, Am)–(Zr, Fe, Ru, Ba)–(Li, Na, K, Rb, Cs)–(C, N, O, I)–(He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Содержит данные об оксидах, карбидах, нитридах, карбонитридах Th, U, Np, Pu и Am. Также может использоваться для оценки термодинамического поведения и фазового состояния продуктов деления (Cs, I, Zr, Ru, Ba и Rb), включая благородные газы и конструкционные материалы (Fe, Zr, C). Заявлено, что база данных разработана для исследований современных видов ядерного топлива. Однако в ней отсутствуют сведения о фторидах и хлоридах актинидов, что не позволяет исследовать системы, характерные для перспективных жидкосолевых реакторов, а также ряд радиохимических технологий, в которых применяются фториды и хлориды (например, пирохимические методы переработки отработавшего ядерного топлива);

– FScopp – БД по медным сплавам для температурного диапазона 400–1600°C;

– FSlead – БД по свинцовым сплавам;

– FSstel – БД по сталям, содержащая данные для бинарных сплавов, тройных и ряда четверных систем;

– SGTE 2014 – БД консорциума SGTE (Scientific Group Thermodata Europe – http://www.sgte.org). В базу данных включены 78 элементов, данные по 577 бинарным сплавам, 141 тройной системе и 15 системам более высокого порядка. Также включены данные по 317 растворам и 1166 стехиометрическим интерметаллическим соединениям;

– SGnobl – БД по благородным металлам. Включает данные о 124 растворах и 362 веществам, содержит данные по 223 бинарным сплавам и 130 тройным сплавам.

ОПИСАНИЕ БАЗ ДАННЫХ Thermo-Calc

Программный продукт Thermo-Calc предназначен для расчета фазовых диаграмм, фазовых переходов, фазового равновесия и термодинамического анализа. Thermo-Calc может применяться для оценки различных термодинамических систем в области химии, металлургии, материаловедения, разработки сплавов, геохимии, полупроводников в зависимости от типа подключаемой базы данных. Для использования с Thermo-Calc доступны следующие базы данных:

1) Основная БД с данными о веществах и растворах, включающая в себя данные для 4000 конденсированных и газообразных веществ, данные по свойствам растворов, данные по бинарным сплавам;

2) Базы данных Thermo-Calc по свойствам сплавов на железной, никелевой, алюминиевой, титановой, магниевой основе;

3) Базы данных по шлакам, расплавленным солям и ионным системам для некоторых оксидов, сульфидов и нитридов;

4) Базы данных для оценки экологических аспектов (токсичные вещества металлургии и химических процессов) по рециклу, переплавке, спеканию, прокаливанию и горению;

5) Базы данных по водным растворам;

6) Базы данных по ядерным материалам, включающие данные по радионуклидам (596 веществ), окисленным ядерным материалам, системе Ag–Cd–In, системе Si–U–Zr–O;

7) База данных по геохимии, включающая 500 минералов и 46 элементов;

8) База данных по полупроводникам III–V группы.

ОПИСАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ HSC Chemistry

Программный продукт HSC Chemistry предназначен для термодинамических расчетов систем различной сложности, расчетов материальных и тепловых балансов. Имеет развитую БД, содержащую данные о 28000 чистых веществ (в основном органических) и водных растворов из 1419 источников. Данные представлены в виде коэффициентов аппроксимирующего выражения для теплоемкости веществ. Имеется возможность создания пользовательской БД.

ОПИСАНИЕ БАЗ ДАННЫХ MTDATA

Программный продукт MTDATA предназначен для расчета равновесия в многокомпонентной многофазной системе. Имеет доступ к нескольким базам данных Thermo-Calc, так же, как FactSage и Thermo-Calc, может использовать базы данных консорциума SGTE, а также следующие базы данных собственной разработки:

– MTSOL – БД National Physical Laboratory по сталям и сплавам. Включает в себя данные о 423 двойных и тройных системах;

– MTSOLDERS – БД по припоям из сплавов, содержащих следующие элементы: Ag, Al, Au, Bi, Cu, Ge, In, Pb, Sb, Si, Sn, Zn;

– MTAL – БД по сплавам на алюминиевой основе для системы: Al, Fe, Mg, Mn, Si, Cu, Zn;

– FEDILSOL – БД по разбавленным растворам 26 элементов в жидком железе;

– MTSEMI – БД для системы Al, As, Ga, In, P, Sb;

– NPLOX – БД, которая содержит данные для жидких оксидов и кристаллических фаз для системы Na_2O–CaO–Fe–O–MgO–Al_2O_3–SiO_2;

– SALTS – БД по солям, содержащая данные для более чем 140 двойных систем;

– AQDATA – БД, содержит данные о более чем 450 водных растворах;

– HOTAQ – БД, содержит данные о водных растворах железа, хрома, никеля с углеродом и серой до 573 K;

– MTSPCRT – БД по высокотемпературным разбавленным водным растворам, содержащая данные об энтальпии, энтропии, и теплоемкости для 1335 водных растворов.

– MTCHVAL – БД, содержащая данные по разбавленным растворам при комнатной температуре для моделирования поведения ядерных материалов в окружающей среде;

– MTCORR – БД по системе металл–кислород, например, Cr–Fe–Ni–O, Si–O, Al–O, Mn–O. Применяется для моделирования высокотемпературной коррозии.

ОПИСАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ИВТАНТЕРМО

Программный продукт ИВТАНТЕРМО-онлайн предназначен для расчета равновесного химического состава систем и работы с базой данных термодинамических свойств веществ. Для базы данных разработан Web-интерфейс. БД содержит сведения о более чем 3400 веществах, образованных из 96 химических элементов.

БАЗА ДАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ ПРОГРАММНОГО СРЕДСТВА TeDy

БД характеристик веществ программного средства TeDy [6] разработана для обеспечения моделирования технологических процессов ЗЯТЦ информацией о физико-химических свойствах веществ. Физико-химические свойства веществ используются при проведении балансовых расчетов в ПК ВИЗАРТ [8], в автономных моделях технологических процессов и при термодинамическом моделировании в TeDy. При проведении расчетов тепловых и материальных балансов радиохимических технологий рассматриваются несколько сотен веществ (оксиды, нитриды, соли актинидов и продуктов деления, органические экстрагенты, растворы веществ в азотной кислоте и т.п.). При моделировании отдельных технологических процессов количество веществ значительно меньше, а диапазон необходимых свойств веществ шире и зависит от конкретной математической модели. При расчете термодинамически равновесных химически реагирующих систем используется весь диапазон данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, таких как теплоемкость, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса и т.п. Среди термодинамических свойств только два из них являются независимыми (выбор независимых переменных определяется решаемой задачей и предпочтениями исследователей), остальные выражаются в виде функциональных зависимостей, например, скорость звука является производной давления по плотности при постоянной энтропии. Как правило, функциональные зависимости аппроксимируются полиномами,

коэффициенты которых также можно хранить в БД. При экспериментальных исследованиях получают табличные зависимости, например, зависимость плотности от температуры при нормальном давлении. Поэтому в БД TeDy для вещества хранятся данные различных типов – скалярные, табличные и функциональные зависимости.

В БД TeDy внесены данные из опубликованных справочников [9, 10]. Данные из этих справочников обеспечивают возможность проведения термодинамических расчетов самых разнообразных процессов и химических реакций, протекающих с участием широкого круга неорганических и простых органических веществ при температурах от 100 до 20000 К. Позже БД была дополнена данными с коэффициентами аппроксимационной зависимости полиномов. С учетом данных по коэффициентам полиномов в БД внесены данные по термодинамическим характеристикам 19053 веществ и соединений.

Для каждого вещества хранятся следующие физико-химические свойства: структурная формула, химическое название, молекулярная масса, плотность, фазовое состояние, кристаллическая плотность, растворимость, температура плавления, температура плавления, цвет.

Следующая группа хранящихся данных веществ – термодинамические свойства: изобарная теплоемкость, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса, энтальпия образования, энергия Гиббса образования, константа равновесия реакции.

Термодинамические свойства хранятся в виде таблиц экспериментальных зависимостей этих свойств от температуры и давления, либо в виде коэффициентов полиномов аппроксимационной зависимости.

Для элементов и изотопов хранится ряд свойств: группа по российской и международной классификации, семейство химических элементов, период, атомная масса, состояние окисления, температура (точка) начала кипения, конфигурация электронов, характеристики явления распада для изотопов, характеристики спектральных линий и т.д.

БАЗА ДАННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ИБРАЭ РАН

Для обеспечения работ, проводимых ИБРАЭ в области атомной энергетики, была разработана база данных материалов SmartDB [11]. База данных хранится в XML-файле. При пополнении БД SmartDB были использованы следующие основные источники:

– БД ИБРАЭ РАН, созданная в рамках проекта совместно с CEA (Франция) [12], [13];

– БД кода «Сократ», разработанного для анализа тяжелых аварий с потерей теплоносителя [14];

– THERPRO – БД Международного агентства по атомной энергетике (МАГАТЭ) [15];

– INSC Materia, Properties Database – БД по свойствам материалов Международного центра по ядерной безопасности (International Atomic Safety Center, USA) [16];

– БД термодинамических свойств индивидуальных веществ, созданная Институтом высоких температур РАН [17] и другие.

Вся база данных сгруппирована по типам материалов, используемых в атомной промышленности. В настоящее время БД содержит 210 материалов, около 3000 свойств 11 групп материалов: газы, замедлители, защитные материалы, компоненты аэрозолей, конструкционные материалы, оболочки твэлов, поглощающие материалы, продукты окисления, теплоносители, топливо, элементы (элементы периодической таблицы Д.И. Менделеева).

СРАВНЕНИЕ БАЗ ДАННЫХ

Сравнение основных показателей всех баз данных приведено в табл. 1.

При анализе основных современных баз данных по термодинамическим свойствам веществ выявлено, что большая их часть направлена на решение задач в области материаловедения (построение фазовых диаграмм). Так, базы данных зарубежных программных средств Thermo-Calc, MTDATA, FactSage в основном содержат данные о свойствах сталей и сплавов на основе железа, никеля, алюминия, титана, магния, меди, свинца и благородных металлов. Базы данных этих программных средств в коммерческих целях разбиты на большое количество отдельных узкотематических блоков.

Наиболее обширной БД (более 28000 веществ) обладает программное средство HSC Chemistry. При этом в базе преобладают данные по органическим соединениям. Данные в ней представлены в виде коэффициентов для аппроксимационной зависимости изобарной теплоемкости.

База данных TeDy включает в себя данные из наиболее авторитетных справочных изданий [12, 13], а также данные из более чем 1300 других источников (статьи, справочники). БД имеет более полный охват по объему информации, содержит информацию о приблизительно 19050 индивидуальных веществ, включая простые вещества, соединения двух, трех и четырех элементов. Включены все природные элементы и их соединения. БД включает данные о соединениях с кислородом, водородом и галоидами, серой, азотом и углеродом, тройные оксиды – алюминаты, арсенаты, бораты, хроматы, молибдаты, нитраты, оксигалогениды, фосфаты, титанаты, вольфраматы, селенаты, ванадаты, цирконаты, а также цианиды, гидроксиды, группы силикатов и интерметаллические соединения. Включена информация о большом количестве органических соединений.

БД SmartDB включает в себя данные по свойствам материалов, используемых в атомной промышленности. Содержит 210 материалов, около 3000 свойств газов, замедлителей, защитных материалов, компонентов аэрозолей, конструкционных материалов, оболочек твэлов, поглощающих материалов, продуктов окисления, теплоносителей, топлива.

Сравнение основных показателей, приведенных в табл. 1, а также наполнения, приведенного в описании баз данных, позволяет сделать вывод о том, что для применения в области термодинамического моделирования наиболее целесообразно использовать БД программ HSC Chemistry и TeDy. БД эти программных продуктов наиболее представительны, могут применяться при расчетах материальных и тепловых балансов, термодинамически равновесных составов сложных многокомпонентных многофазных систем, характерных для радиохимических технологий. Также целесообразно их применение для расчетов параметров, определяющих пожаровзрывобезопасность, ядерную и радиационную безопасность химических процессов и оборудования, технологий переработки ОЯТ, обращения с РАО, фабрикации/рефабрикации ядерного топлива.

При анализе БД выявлено отсутствие данных о термодинамических свойствах некоторых соединений актинидов, органических соединений. Так, в частности, отсутствуют сведения о термодинамических свойствах фторидов и хлоридов америция, кюрия, нептуния, свойствах новых синтезирован-

Таблица 1. Сравнение баз данных свойств индивидуальных веществ

Базы данных	Количество пользователей	Количество веществ в БД	Область применения	Возможность расширения
TeDy	Более 30	19050	Расчет материальных балансов, равновесных составов систем любой сложности для химической промышленности, атомной энергетики и т.п.; анализ пожаровзрывобезопасности химических производств	Есть
SmartDB	Нет данных	3200	Анализ безопасности АЭС	Есть
ИВТАНТЕРМО	Нет данных	3400	Расчет термодинамически равновесных составов систем любой сложности для химической промышленности	–
Thermo-Calc	Нет данных	6000	Построение фазовых диаграмм двойных, тройных и четверных систем	–
MTDATA	Нет данных	2400	Построение фазовых диаграмм двойных, тройных и четверных систем	–
HSC Chemistry	Более 20000	28000	Расчет материальных и тепловых балансов, равновесных составов систем любой сложности для химической промышленности	Предусмотрена возможность создания собственной БД пользователя
FactSage	Более 800	17700	Построение фазовых диаграмм двойных, тройных и четверных систем	–

ных органических экстрагентов. Отсутствующие термодинамические свойства предлагается оценивать с использованием алгоритма, приведенного в работе [18], в основе которого лежит метод QSPR (quantitative structure–property relationship – количественное соотношение структура–свойство). Модель использует данные, полученные путем расчета коэффициентов множественной линейной регрессии по результатам обработки термодинамических данных приблизительно 20 тысяч индивидуальных веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ основных показателей рассматриваемых БД позволяет сделать вывод о том, что для использования при моделировании радиохимических технологий наиболее подходят БД программ HSC Chemistry и TeDy. Эти БД могут применяться для расчета материальных и тепловых балансов, равновесных составов сложных систем, и других задач в области моделирования радиохимических технологий переработки ОЯТ, обращения с РАО, фабрикации/рефабрикации ядерного топлива. При анализе БД выявлено отсутствие данных о термодинамических свойствах некоторых соединений актинидов, органических соединений (например, фторидов америция и кюрия, новых синтезированных органических экстрагентов). Отсутствующие термодинамические свойства предлагается оценивать с использованием алгоритма, приведенного в работе [18].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ИТЕРАТУРЫ

1. *Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y. B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., VanEnde M-A.* // Calphad. 2016. Vol. 54. P. 35.
2. *Andersson J-O, Helander T., Hoglund L., Shi P., Sundman B.* // Calphad. 2002. Vol. 26, N 2. P. 273.
3. *Roine A.,* Outotec HSC Chemistry® 9, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation, 2018.
4. *Davies R.H., Dinsdale A.T., Gisby J.A. Robinson J.A.J., Martin S.M.* // Calphad. 2002. Vol. 26, N 2. P. 229.
5. *Belov G.V., Dyachkov S.A., Levashov P.R., Lomonosov I.V., Minakov D.V., Morozov I.V., Sineva M.A., Smirnov V.N.* // J. Phys. Conf. Ser. 2018. Vol. 946. https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012120
6. *Пешкичев И.В., Шульц О.В., Пугачев В.Ю., Макеева И.Р., Дубосарский В.Г., Паукова А.Е., Кузнецова О.В., Дарина Л.Н., Бочкарева А.А.*// Вестн. ЮУрГУ ММП. 2018. Т. 11, № 1. С. 84.
7. *Belikov V.V., Vabishchevich N.P., Vabishchevich P.N., Katishkov U.V., Mosunova N.A.* // Math. Models Comput. Simul. 2015. Vol. 7, N 2. P. 92.
8. *Шмидт О.В., Третьякова С.Г., Евсюкова Ю.А., Макеева И.Р., Дубосарский В.Г., Пугачев В.Ю., Рыкунова А.А.* // Атом. энергия. 2017. Т. 122, № 2. С. 88.
9. *Barin, I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 2003 p.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. издание: в 4 т. / Под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвич и др. М.: Наука, 1982. 3-е изд.
11. *Мосунова Н.А.* Развитие научно-методологических основ и разработка интегрального программного комплекса для моделирования реакторных установок на быстрых нейтронах с жидкометаллическими теплоносителями. Дис. … д.т.н. М.: ИБРАЭ РАН, 2018. С. 333.
12. Development of Data Base for Thermo-Physical Properties of Corium: Pure Components. Report on the Project #3078P, Task 1.1. NSI RAS, 2006.
13. Development of Data Base for Thermo-Physical Properties of Corium: Fitting Models for Pure Components. Report on the Project # 3078P, Task 1.2. NSI RAS, 2007.
14. Интегральный тяжелоаварийный код Сократ [Электронный ресурс]. http://www.ibrae.ac.ru/contents/267/ Дата обращения 15.04.2022.
15. THERPRO Database [Электронный ресурс]. – http://therpro.iaea.org Дата обращения 15.04.2022.
16. INSC Material Properties Database [Электронный ресурс]. http://www.insc.anl.gov/matprop/ Дата обращения 15.04.2022.
17. *Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S.* // Calphad. 1999. Vol. 23. P. 173.
18. *Шульц О.В.* // ЖФХ. 2019. Т. 93, № 7. С. 963. https://doi.org/10.1134/S0044453719070264

РАДИОХИМИЯ, 2023, том 65, № 1, с. 36–40

УДК 536.71

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ АКТИНИДОВ (U, Am, Pu) ПРИ НАГРЕВЕ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В СМЕСИ ПАРОВ ВОДЫ И КИСЛОРОДА

© 2023 г. Н. М. Барбин[а, б,*], Н. О. Девяткин[а], Д. И. Терентьев[а], А. М. Кобелев[а]

[а] Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, д. 22
[б] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
**e-mail: nmbarbin@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.08.2022, после доработки 02.12.2022, принята к публикации 08.12.2022

Методом термодинамического моделирования исследовано поведение соединений урана, америция, плутония, содержащихся в радиоактивном графите при его нагревании в смеси паров воды и кислорода. При помощи программы TERRA при температуре от 373 до 3073 К проведено термодинамическое моделирование с целью определения возможных соединений радионуклидов (U, Am, Pu) при утилизации радиоактивного графита путем его нагревания в смеси паров воды и кислорода. Термодинамическое моделирование показало, что уран, плутоний и америций, находящиеся в радиоактивном графите в виде примесей, при нагреве в парокислородной смеси при достижении определенных температур переходят в газовую фазу. Выделен основной список реакций и приведены константы равновесия при горении радиоактивного графита в смеси водяного пара и кислорода.

Ключевые слова: радионуклиды, пары воды, кислород, термодинамическое моделирование, радиоактивный графит, уран, америций, плутоний.

DOI: 10.31857/S0033831123010057, **EDN:** OGUWUE

По состоянию на 2022 г. в Российской Федерации, согласно данным сайта [1], эксплуатируется 11 атомных электростанций с 37 энергоблоками, из которых 9 являются реакторами большой мощности канальными, что составляет около 25% от общего числа энергоблоков РФ.

После выведения из эксплуатации необходимо утилизировать радиоактивный графит. Одним из методов утилизации радиоактивного графита является его сгорание в парах воды с добавками кислорода.

По результатам анализа ядерно-физических свойств и гигиенических нормативов радионуклидов, изложенных в статье [2], на основании которой была разработана база данных [3], особо опасными радионуклидами, содержащимися в радиоактивном графите, являются U, Am и Pu, которые представляют группу радиационной опасности А и Б, согласно нормативам [4]. При использовании методов моделирования поведения данных радионуклидов и их соединений в заданных условиях можно спрогнозировать масштабы последствий и меры предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций на реакторах большой мощности канальных (РБМК).

Разрабатываются физико-химические основы переработки радиоактивного графита в атмосфере водяного пара с получением горючего газа [5] и последующим получением электроэнергии. Для изменения состава газа предлагается в водяной пар добавлять кислород. Результаты расчета позволяют понять поведение радионуклидов U, Am, Pu при такой переработке радиоактивного графита.

Таблица 1. Существующие формы радионуклидов

Радионуклид в графите	Тип соединения в равновесной системе
^{235}U, ^{236}U, ^{238}U	$UO_{2(к)}$, $UO_{2(г)}$, UO_2^+, $UO_{(г)}$, $UO_{3(к)}$, $UO_{3(г)}$, $U_3O_{8(к)}$, $U_4O_{9(к)}$, UO^+, UO_3^-, $U_{(г)}$
^{241}Am, ^{243}Am	$Am_{(г)}$, $AmO_{2(к)}$, $Am_2O_{3(к)}$
^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu, ^{242}Pu	$PuOCl_{(к)}$, $Pu_{(г)}$, $PuO_{(г)}$, $PuO_{2(к)}$, $PuO_{2(г)}$, $Pu_2O_{3(к)}$, Pu^+, PuO^+

Ранее было проведено термодинамическое моделирование термических процессов с участием актинидов (U, Am, Pu) при нагреве радиоактивного графита в парах воды [6]. В данной работе проведено термодинамическое моделировании процессов, протекающих при нагреве радиоактивного графита, в котором содержатся U, Am, Pu, в парах воды с добавлением кислорода.

МЕТОДИКА РАСЧЁТА

Термодинамическое моделирование применяется для исследования разнообразных процессов. Достоинством термодинамического метода является его универсальный характер, позволяющий исследовать произвольные по химическому составу системы. В основу положен принцип максимума энтропии, который справедлив в соответствии со вторым началом термодинамики для любой равновесной системы независимо от пути, по которому система достигла равновесия.

Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении значений всех зависимых переменных, включая числа молей компонентов и фаз, при которых энтропия достигает максимума. Одной из программ, реализующих такие расчеты, является программный комплекс TERRA [7–9]. Данный метод успешно использовался в высокотемпературных системах [7–10].

Таблица 2. Исходный состав системы

Фаза	Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (68.75%)	H_2O	73.7
	O_2	26.3
Конденсированная (31.25%)	C	99.99
	Pu	7.2×10^{-5}
	Am	10^{-5}
	U	0.01

Предполагаемые формы существования радионуклидов в данной системе приведены в табл. 1 [11, 12]. Типы соединений радионуклидов в равновесной системе рассчитывались с применением баз данных по свойствам индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО и HSC, TERRA. Информация об исходном составе реакторного графита взята из источников [11, 12] и приведена в табл. 2. После завершения вычислений получали зависимость равновесного состава от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение америция по фазам представлено на рис. 1. При температуре от 373 до 2073 К америций находится в конденсированной фазе в виде AmO_2 (до ~100 мол%). При повышении температуры от 1973 до 2073 К резко возрастает содержание конденсированного Am_2O_3 и резко снижается содержание AmO_2, в диапазоне температур от 2073 до 2473 К конденсированный Am_2O_3 исчезает с образованием газообразного Am в соответствии с реакцией (3), при дальнейшем повышении температуры до 3073 К весь америций находится в виде пара.

Распределение плутония по фазам представлено на рис. 2. До температуры 1873 К весь плутоний находится в виде конденсированного PuO_2. В интервале температур 1873–2073 К происходит резкое уменьшение доли конденсированного PuO_2 с одновременным возрастанием доли парообразного PuO_2, дальнейшее повышение температуры до 3073 К ведет к уменьшению доли паров PuO_2 до ~84 мол%. В интервале температур 1973–3073 К происходит линейное возрастание доли паров PuO от 0 до ~9.8 мол%. Содержание в газовой фазе ионизированного PuO^+ составляет ~0.002 мол% при температуре 1873 К и при росте температуры до 3073 К повышается до ~6.18 мол%.

Распределение урана по фазам представлено на рис. 3. При температуре от 373 до 1673 К уран находится в виде конденсированного UO_2 с содер-

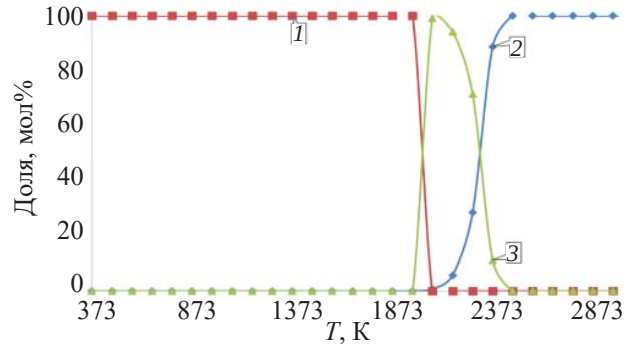


Рис. 1. Распределение америция по фазам. *1* – $AmO_{2(к)}$, *2* – $Am_{(г)}$, *3* – $Am_2O_{3(к)}$.

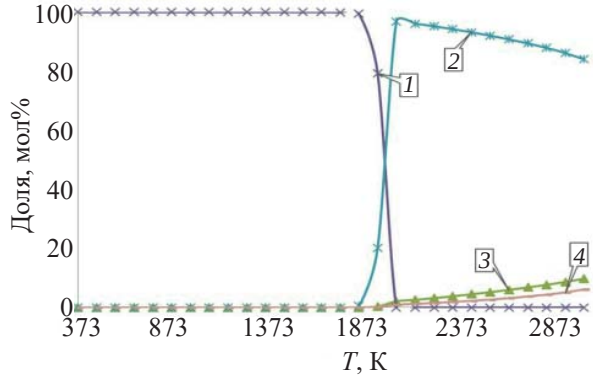


Рис. 2. Распределение плутония по фазам. *1* – $PuO_{2(к)}$, *2* – $PuO_{2(г)}$, *3* – $PuO_{(г)}$, *4* – $PuO^{+}_{(г)}$.

жанием 100 мол%. Увеличение температуры от 1773 до 2073 К ведет к уменьшению доли конденсированного UO_2 практически до 0 мол%. Начиная с температуры 1773 К в системе образуется парообразный UO_3, содержание которого возрастает до 74.6 мол%, увеличение температуры с 2073 до 3073 К ведет к уменьшению содержания пара UO_3 от 74.6 до 49.7 мол%. В системе образуется ионизированный UO_3^-, при температуре 1873 К его содержание составляет ~2.1, а при температуре 3073 К – ~21.3 мол%. Ионизированный UO_2^+ присутствует в интервале температур 1873–3073 К, его содержание составляет от ~2.1 до 15.9 мол. %. Пары UO_2 появляются в системе в интервале температур 1873–3073 К, его содержание составляет 2.0–13.1 мол%.

В соответствии с основными компонентами, приведенными на рис. 1–3, был записан минимальный список основных реакции (табл. 3). По полученным значениям концентрации (мольная доля) были рассчитаны константы равновесия для каждой реакции. Их определяли в предположении

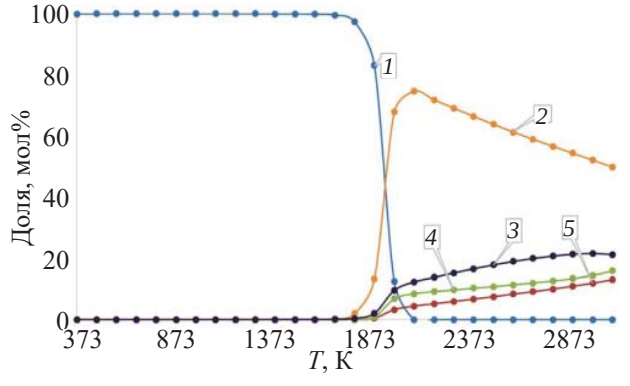


Рис. 3. Распределение урана по фазам. *1* – $UO_{2(к)}$, *2* – $UO_{3(г)}$, *3* – $UO^-_{3(г)}$, *4* – $UO^+_{2(г)}$, *5* – $UO_{2(г)}$.

идеального поведения компонентов системы. Константы равновесия представлены аналитическими уравнения вида (1):

$$\ln K_i = A_i + B_i\,(1/T). \qquad (1)$$

Коэффициенты в уравнениях констант равновесия реакции приведены в табл. 3.

Реакция (6) ($PuO_{2(к)}$ = PuO_2) и реакция (11) ($UO_{2(к)}$ = UO_2) представляет собой реакции испарения PuO_2 и UO_2. Константы равновесия реакции (6) и (11) могут быть сравнены с константами равновесия реакции испарения PuO_2 и UO_2, приведенными в справочнике [13]. Для 1873 К и давления 1 атм рассчитанные константы (табл. 3) $K_6 = 1.4 \times 10^{-8}$, $K_{11} = 1.6 \times 10^{-8}$. По данным справочника, константы испарения PuO_2 равна 0.8×10^{-8}, а константа испарения UO_2 равна 1.2×10^{-8}. Можно сделать вывод, что результаты нашего расчета близки к справочным данным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение реакционной среды (пар или пар + кислород) ведет к изменению химических реакции, протекающих в процессе переработки реакторного графита. В системе радиоактивный графит–смесь водяного пара и кислорода протекало пять реакций с участием америция, пять реакций с участием плутония, десять реакций с участием урана. В системе радиоактивный графит–водяной пар [6] проходило две реакции с участием америция, три реакции с участием плутония, пятнадцать реакций с участием урана. В различных атмосферах для америция протекает реакция (2), при этом температура протекания реакции на 100°C выше для системы радиоак-

Таблица 3. Основные реакции и константы равновесия при горении радиоактивного графита в смеси водяного пара и кислорода

Номер реакции	Реакция	ΔT, К	A	B	ΔA	ΔB
1	$2AmO_{2(к)} = Am_2O_{3(к)} + O$	1973–2073	1612.58628	–3260884.342	699.9388251	1447595.424
2	$Am_2O_{3(к)} + 3H_2 = 2Am + 3H_2O$	2073–2373	31.36107833	–172677.2943	0.171859156	380.5915771
3	$Am_2O_{3(к)} = 2Am + 3O$	2073–2373	76.44303846	–355656.9621	0.15461373	342.4006295
4	$AmO_{2(к)} = Am + 2O$	1973–2173	589.9058863	–1264028.288	207.5083806	429163.4804
5	$2Am_2O_{3(к)} = 4Am + 3O_2$	2173–2373	172.7288466	–445865.0148	17.66845398	40082.639
6	$PuO_{2(к)} = PuO_2$	1773–1973	20.34896203	–72010.53704	0.062509541	116.7464718
7	$PuO_2 = PuO + O$	2073–3073	16.10271611	–72167.57044	0.007936633	19.95315505
8	$PuO_2 = PuO^+ + O^-$	2073–3073	14.96484582	–121972.4259	0.002391234	6.011699548
9	$PuO_{2(к)} + CO = PuO + CO_2$	373–673	–49.16391936	10790.71233	0.035534282	17.28203552
10	$UO_{2(к)} + CO_2 = UO_2^+ + CO + O^-$	1673–1873	35.56051003	–179322.0611	0.070757344	125.0534778
11	$UO_{2(к)} = UO_2$	973–1973	19.94800826	–70933.8677	0.086090913	117.7357528
12	$2UO_3 = 2UO_2 + O_2$	2073–3073	16.82562401	–80226.3659	0.0398638	100.219899
13	$UO_3 + CO_2 = UO_2 + CO + 2O$	2073–3073	34.5148868	–134807.1825	0.015616936	39.26188204
14	$2UO_3 = 2UO_2^+ + O_2 + 2e^-$	2073–3073	29.30404342	–216846.3645	0.112829829	283.6607185
15	$UO_3 + CO_2 = UO_2^+ + CO + 2O + e^-$	2073–3073	55.20383876	–206063.0783	0.122462696	307.8783031
16	$UO_3^- = UO_2^+ + O + 2e^-$	1973–3073	28.47359604	–204012.1887	0.097837924	239.8172378
17	$UO_3^- = UO_2 + O^-$	1973–3073	13.19584826	–109604.4329	0.062084319	152.1791275
18	$2UO_3^- = 2UO_2^+ + O_2 + 4e^-$	1973–3073	40.78294688	–346448.1585	0.18874524	462.6463856
19	$UO_3 = UO_3^- + e^-$	1973–3073	8.309826725	–77565.0146	0.069801436	171.0950803

тивный графит–смесь водяного пара и кислорода. Для плутония в различных атмосферах протекают реакции (6), (7) и (8), температура протекания для всех реакций на 100°С выше для системы радиоактивный графит–смесь водяного пара и кислорода. Для урана в различных атмосферах протекает реакция (12), температура которой на 100°С ниже для системы радиоактивный графит–смесь водяного пара и кислорода. Также протекают реакции (13), (14), температура их протекания на 100°С выше для системы радиоактивный графит–смесь водяного пара и кислорода. Для реакций (19) температура протекания на 100°С ниже в системе радиоактивный графит–смесь водяного пара и кислорода. Данные сведения необходимы для разработки установок по переработке радиоактивного графита.

Термодинамическое моделирование показало, что уран, плутоний и америций, находящиеся в радиоактивном графите в виде примесей, при нагреве в парокислородной смеси при достижении определенных температур переходят в газовую фазу. Это связано с взаимодействием графита и оксидной конденсированной фазы с парами воды и кислородом в исследованном диапазоне температур.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по плану НИР МЧС России (Приказ МЧС России от 21.12.2021 № 893).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайт Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» https://rosatom.ru/production/generation. Дата обращения 05.08.2022.
2. *Девяткин Н.О., Барбин Н.М.* // Техносферная безопасность. 2022. № 2 (35). С. 9–17.

3. *Девяткин Н.О., Барбин Н.М., Кобелев А.М., Бессонов Д.В.* Свидетельство о регистрации базы данных № 2022620807 от 15.04.2022.

4. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 7 июля 2009 года № 47. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009.

5. *Кобелев А. М.* Комбинированный способ переработки реакторного графита в водяном паре и оксидно-солевых расплавах: дис. … к.т.н. Екатеринбург: Уральский федеральный ун-т имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2021. 264 с.

6. *Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.* // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 5. С. 445–448.

7. *Белов Г. В., Трусов Б. Г.* Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2013. 96 с.

8. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.

9. *Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М.* Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с участием ионных расплавов. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. 166 с.

10. *Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.* // Пожаровзрывобезопасность. 2014. Т. 23, № 10. С. 38–48.

11. *Роменков А.А., Туктаров М.А., Карлина О.К., Павлова Г.Ю., Юрченко А.Ю., Апаркин Ф.М., Горелов К.А., Барбин Н.М.* Опытная установка для окисления графитовых РАО в расплаве солей: результаты испытаний // Сб. статей «Годовой отчет НИКИЭТ-2010». М.: НИКИЭТ, 2010. С. 150.

12. *Шидловский В.В., Роменков А.А., Хаттарова Е.А., Гуськов А.В., Мартьянов А.В.* Анализ радиационной опасности графитовых кладок остановленных промышленных уран-графитовых реакторов ФГУП «ПО «МАЯК»» // Сб. статей «Годовой отчет НИКИЭТ-2010. М.: НИКИЭТ, 2010. С. 178.

13. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.

РАДИОХИМИЯ, 2023, том 65, № 1, с. 41–46

УДК 542.61 : 546.65/66

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСАМИ КАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДОВ С БИС[(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ]ИМИДОМ

© 2023 г. А. Н. Туранов[а], В. К. Карандашев[б, *], Г. В. Костикова[в], А. М. Федосеев[в]

[а] Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2
[б] Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6
[в] Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
** e-mail: karan@iptm.ru*

Поступила в редакцию 22.07.2022, после доработки 31.08.2022, принята к публикации 05.09.2022

Исследована экстракция U(VI), Th(IV), Am(III) и лантанидов(III) растворами комплексов карбамоилметилфосфиноксидов с фенильными (Ph_2Bu_2) и бутильными (Bu_2Et_2) заместителями при атоме фосфора с бис[(трифторметил)сульфонил]имидом (HTf_2N). Установлено, что ионы актинидов и лантанидов(III) экстрагируются растворами таких комплексов из азотнокислых растворов по катионообменному механизму. При экстракции Ln(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 величины D_{Ln} в системе с Ph_2Bu_2–HTf_2N более чем на два порядка выше, чем при экстракции раствором Ph_2Bu_2. Раствор комплекса Ph_2Bu_2–HTf_2N экстрагирует Th(IV), U(VI), Am(III) и Ln(III) из азотнокислых растворов значительно более эффективно, чем Bu_2Et_2–HTf_2N.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), америций(III), лантаниды(III), азотная кислота, карбамоилметилфосфиноксиды, бис[(трифторметил)сульфонил]имид.

DOI: 10.31857/S0033831123010069, **EDN:** OHCICE

Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения, в частности, карбамоилметилфосфиноксиды (КМФО), обладают высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам(III) в азотнокислых средах и используются в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1–4]. Экстракционная способность этих соединений в азотнокислых средах значительно возрастает в присутствии хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) [5-7] или ионных жидкостей (ИЖ) – бис[(трифторметил)сульфонил] имидов метилалкилимидазолиев ($C_n$mimTf_2N) [8–14] – в органической фазе или перхлорат-ионов в водной [7, 15].

Процесс катионообменной экстракции ионов актинидов и Ln(III) нейтральными экстрагентами в присутствии $C_n$mimTf_2N сопровождается переходом катионов C_nmim^+ в водную фазу [16], что приводит к загрязнению рафинатов экстракционных систем. Снижению таких загрязнений способствует увеличение длины углеводородного радикала катиона C_nmim^+, однако это приводит к значительному снижению эффективности экстракции ионов металлов в системах с ИЖ [17].

Известно, что КМФО образуют комплексы с сильными кислотами. Комплексы с азотной кислотой эффективно экстрагируют актиниды и лантаниды(III) из азотнокислых растворов в отсутствие органических растворителей [18, 19]. Повышение эффективности экстракции ионов металлов из растворов хлорной кислоты связывают с образованием комплексов КМФО с $HClO_4$, которые экстрагиру-

ют ионы металлов по катионообменному механизму [7].

Бис[(трифторметил)сульфонил]имид $(CF_3SO_2)_2NH$ (HTf_2N) является сильной кислотой [20] и образует гидрофобные комплексы с рядом нейтральных экстрагентов в процессе экстракции ионов актинидов и Ln(III) из азотнокислых растворов нейтральными экстрагентами в присутствии $C_n mimTf_2N$ в органической фазе [21]. Представляет интерес рассмотреть возможность использования таких комплексов в качестве экстрагентов для извлечения ионов металлов из азотнокислых растворов, что позволило бы исключить присутствие катионов $C_n mim^+$ в экстракционных системах.

Цель данной работы – исследование экстракции ионов актинидов и Ln(III) из азотнокислых растворов растворами комплексов КМФО Ph_2Bu_2 и Bu_2Et_2, отличающимися природой заместителей при атоме фосфора, с HTf_2N в органических растворителях.

$Ph_2P(O)CH_2C(O)NBu_2$ $Bu_2P(O)CH_2C(O)NEt_2$

Ph_2Bu_2 Bu_2Et_2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КМФО Ph_2Bu_2 и Bu_2Et_2 синтезированы в Институте физиологически активных веществ РАН по известной методике [22]. Водный раствор HTf_2N готовили путем пропускания раствора литиевой соли бис[(трифторметил)сульфонил]имида ($LiTf_2N$) (Sigma–Aldrich) через колонку катионита КУ-2. Комплексы КМФО–HTf_2N получали взаимодействием растворов КМФО в дихлорэтане с раствором 0.5 моль/л HTf_2N. Органическую фазу отделяли и удаляли органический растворитель в вакууме. Полученные продукты анализировали на содержание фосфора и серы атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ICP-AES) с использованием спектрометра iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США). Соотношение КМФО : HTf_2N составляло $1 : 1 \pm 0.1$.

Методика проведения экстракции Ln(III), Am(III), U(VI) и Th(IV) описана в предыдущих работах [10–12]. В качестве органических растворителей использовали 1,2-дихлорэтан, нитробензол и *о*-ксилол марки х.ч. Исходная концентрация каждого из Ln(III), U(VI) и Th(IV) составляла $2 \times 10^{-}$ моль/л, концентрация азотной кислоты в водной фазе варьировалась в интервале 0.3–5.0 моль/л.

Содержание Ln(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Electron, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов (*D*) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения *D* не превышала 10%. Коэффициенты распределения ^{241}Am(III) определяли как отношение γ-активности аликвот равновесных органической и водной фазах. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фаз определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

При исследовании экстракции HTf_2N ее концентрацию в равновесной органической фазе определяли по разнице концентраций H^+ и Tf_2N^- в водном растворе до и после экстракции потенциометрическим титрованием раствором NaOH и методом ICP-AES соответственно. Параллельно определяли содержание HTf_2N в органической фазе при экстракции кислоты чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холостого опыта учитывали при расчете общей концентрации комплексов HTf_2N с экстрагентами в органической фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по распределению HTf_2N между ее водными растворами и растворами КМФО Ph_2Bu_2 и Bu_2Et_2 в дихлорэтане (рис. 1) указывают на то, что в исследованном диапазоне концентрации HTf_2N в органическую фазу переходят комплексы экстрагента (L) с одной молекулой HTf_2N. Процесс экстракции HTf_2N может быть описан уравнением

$$H^+_{(в)} + Tf_2N^-_{(в)} + L_{(о)} \leftrightarrow LHTf_2N_{(о)}, \qquad (1)$$

где символами (в) и (о) обозначены компоненты водной и органической фаз соответственно. Концентрационные константы экстракции HTf_2N (K_{HTf_2N}) выражаются как

$$K_{HTf_2N} = [LHTf_2N]/([L][H^+][Tf_2N^-]), \qquad (2)$$

где [L] – равновесная концентрация свободного экстрагента в органической фазе. Значения K_{HTf2N} для КМФО Ph_2Bu_2 и Bu_2Et_2 в дихлорэтане, рассчитанные по данным рис. 1, составляют $(3.35 \pm 0.35) \times 10^3$ и $(1.21 \pm 0.15) \times 10^4$ соответственно. Экстракционная способность исследованных КМФО реагентов по отношению к HTf_2N и устойчивость образуемых комплексов возрастают в ряду $Ph_2Bu_2 < Bu_2Et_2$ по мере снижения электроотрицательности заместителей при атоме фосфора. В такой же последовательности возрастает экстракционная способность этих КМФО по отношению к HNO_3 [23]. Строение комплексов $LHTf_2N$ требует дополнительного изучения. Можно предположить, что они представляют собой ионные пары $LH^+Tf_2N^-$, как комплексы протонированных КМФО или замещенных диоксидов метилендифосфинов с гидрофобными анионами ХДК$^-$ и ClO_4^- [24–26].

Исследование влияния концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на эффективность экстракции ионов металлов растворами комплекса Ph_2Bu_2–HTf_2N в дихлорэтане показало, что значения D уменьшаются с ростом $[HNO_3]$ (рис. 1). Такой характер зависимости D–$[HNO_3]$ указывает на катионообменный механизм экстракции ионов металлов растворами Ph_2Bu_2–HTf_2N в дихлорэтане. Из данных рис. 2 видно, что растворы Ph_2Bu_2–HTf_2N в дихлорэтане экстрагируют ионы металлов значительно более эффективно, чем растворы Ph_2Bu_2 в дихлорэтане. При этом отношение $D(Ph_2Bu_2–HTf_2N)/D(Ph_2Bu_2)$ уменьшается с ростом $[HNO_3]$ (рис. 2). Однако даже при экстракции Ln(III)

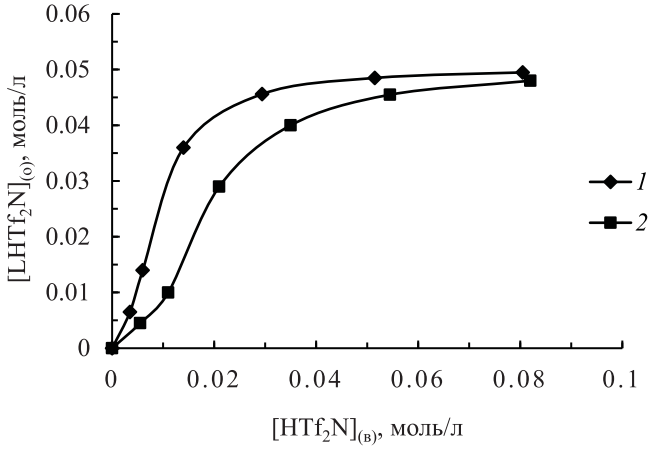


Рис. 1. Экстракция HTf_2N растворами 0.05 моль/л КМФО Bu_2Et_2 (*1*) и Ph_2Bu_2 (*2*) в дихлорэтане.

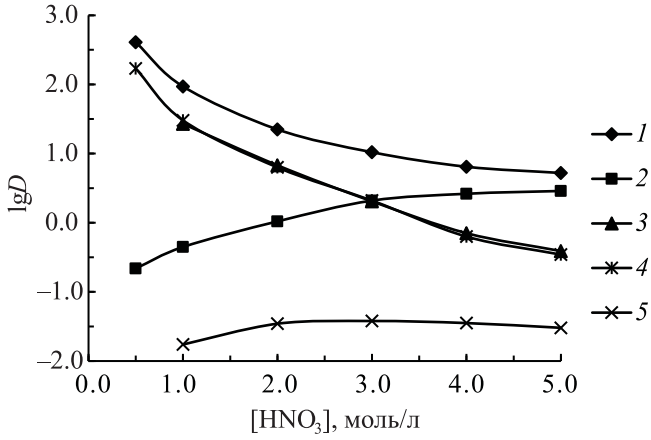


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (*1*, *2*), Am(III) (*3*) и Eu(III) (*4*, *5*) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.002 (*1*, *2*) и 0.01 (*3*–*5*) моль/л КМФО Ph_2Bu_2 (*2*, *5*) и комплекса Ph_2Bu_2-HTf_2N (*1*, *3*, *4*) в дихлорэтане.

из растворов 3 моль/л HNO_3 величины D_{Ln} в системе с Ph_2Bu_2–HTf_2N более чем на два порядка выше, чем при экстракции раствором Ph_2Bu_2 (рис. 3). Можно предположить, что это связано с вхождением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов, что приводит к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами Ln(III), экстрагируемыми растворами КМФО Ph_2Bu_2 в дихлорэтане. При экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 величины $D_{Ln}(Ph_2Bu_2–HTf_2N)/D_{Ln}(Ph_2Bu_2)$ увеличиваются в ряду Ln(III) от 214 для La до 1150 для Lu (рис. 3) по мере уменьшения ионных радиусов ионов Ln^{3+} и увеличения их энергии гидратации. По-видимому, замещение в экстрагируемом комплексе анионов NO_3^- на более гидрофобные Tf_2N^- оказывает большее влияние на экстракцию более гидратированных ионов Ln(III). Это приводит к снижению фактора разделения La/Lu ($\beta_{La/Lu} = D_{La}/D_{Lu}$) от 32.3 при экстракции раствором КМФО Ph_2Bu_2 в дихлорэтане до 2.8 при экстракции комплексом Ph_2Bu_2–HTf_2N (рис. 3). Величины $\lg D_{Ln}$ при экстракции Ln(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 растворами 0.05 моль/л Ph_2Bu_2–HTf_2N в дихлорэтане сопоставимы с величинами $\lg D_{Ln}$ при экстракции раствором, содержащим 0.05 моль/л Ph_2Bu_2 и C_4mimTf_2N [10]. При этом в системе с Ph_2Bu_2–HTf_2N устраняется переход катиона ИЖ в водную фазу.

Эффективность экстракции ионов Ln(III) растворами Ph_2Bu_2–HTf_2N значительно выше, чем

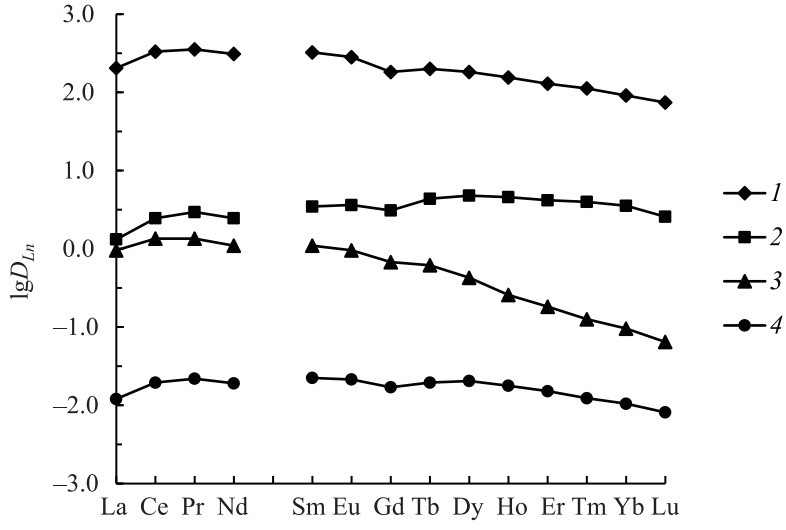


Рис. 3. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами 0.05 моль/л КМФО Ph_2Bu_2 (*3*), Bu_2Et_2 (*4*) и комплексов Ph_2Bu_2–HTf_2N (*1*) и Bu_2Et_2–HTf_2N (*2*) в дихлорэтане.

Bu_2Et_2–HTf_2N (рис. 3), что связано с проявлением эффекта «аномального арильного упрочнения» экстрагируемых комплексов [27].

Методом сдвига равновесия определены стехиометрические соотношения M^{n+} : L в комплексах, экстрагируемых растворами Ph_2Bu_2–HTf_2N и Bu_2Et_2–HTf_2N из растворов 3 моль/л HNO_3. При экстракции Am(III), Ln(III) и Th(IV) угловой наклон зависимостей lg$D$–lg[$LHTf_2N$] близок к 3 (рис. 4), что соответствует переходу этих ионов в органическую фазу в виде трисольватов. Угловой наклон зависимостей lgD_U–lg[$LHTf_2N$] близок к 2 (рис. 4), что указывает на экстракцию ионов U(VI) из азотнокислых растворов в дисольватов. Ранее было показано, что КМФО Ph_2Bu_2 экстрагирует U(VI) из азотнокислых растворов в виде смеси моно- и дисольватов [28], а Am(III) и Ln(III) – в основном в виде дисольватов [23, 29]. Увеличение сольватного числа в комплексах, экстрагируемых в системах с $LHTf_2N$, может быть связано со слабой координационной способностью анионов Tf_2N^- [30]. Эти анионы находятся, по-видимому, во внешней координационной сфере экстрагируемого комплекса, тогда как в системах с КМФО ионы U(VI) и Ln(III) экстрагируются в виде координационно-сольватированных нитратов, в которых ионы NO_3^- участвуют в координации ионов UO_2^{2+} и Ln^{3+} [31].

При постоянной кислотности водной фазы (0.5 M HNO_3) увеличение концентрации ионов NO_3^-, вводимых в виде NH_4NO_3, до 4 моль/л не приводит к заметному изменению D_{Ln} в процессе экстракции растворами Ph_2Bu_2–HTf_2N и Bu_2Et_2–HTf_2N. Можно предположить, что ионы NO_3^- не участвуют в образовании экстрагируемых комплексов в этих условиях.

Следует отметить, что растворы Ph_2Bu_2–HTf_2N эффективно экстрагируют ионы Ln(III) из растворов других минеральных кислот. При экстракции раствором 0.03 моль/л Ph_2Bu_2–HTf_2N в дихлорэтане из растворов 3 моль/л H_3PO_4, HCl, H_2SO_4 и HNO_3 величины lgD_{Eu} составляют 3.17, 2.43, 2.30 и 1.95, соответственно.

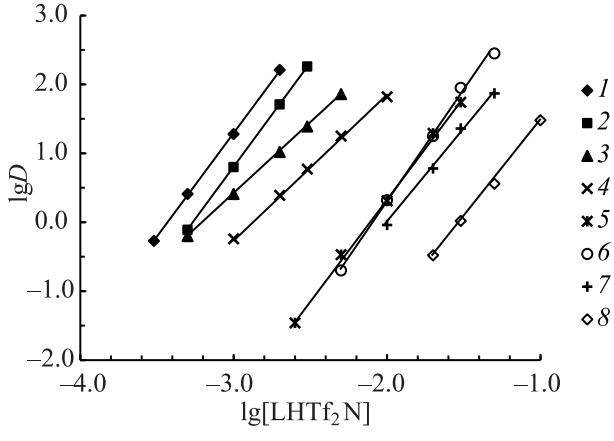


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (*1*, *2*), U(VI) (*3*, *4*), Am(III) (*5*) и Eu(III) (*6*–*8*) от концентрации комплексов Ph_2Bu_2–HTf_2N (*1*, *3*, *5*–*7*) и Bu_2Et_2–HTf_2N (*2*, *4*, *8*) в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3.

Экстракция ионов Am(III) и Ln(III) из азотнокислых растворов растворами $LHTf_2N$ может быть описана уравнением

$$M^{3+}_{(в)} + 3LHTf_2N_{(о)} \leftrightarrow ML_3(Tf_2N)_{3(о)} + 3H^+_{(в)}, \quad (2)$$

а константа катионообменной экстракции может быть выражена как

$$K_{ex} = D_M[LHTf_2N]^3[H^+]^{-3}. \quad (3)$$

Ранее было показано, что комплексы Ln(III) такой же стехиометрии экстрагируются растворами КМФО в дихлорэтане из растворов, содержащих ионы Tf_2N^- [32]. При этом устойчивость комплексов $LnL_3(Tf_2N)_3$ определяется величиной константы экстракции в такой системе

$$K_{ex}' = D_{Ln}[Tf_2N^-]^3[L]^{-3}. \quad (4)$$

Взаимосвязь между K_{ex} и K_{ex}' может быть выражена как

$$K_{ex} = K_{ex}'K_{HTf_2N}^{-3}. \quad (5)$$

Из этого выражения следует, что эффективность экстракции ионов металлов растворами комплексов $LHTf_2N$ возрастает с увеличением устойчивости комплексов $LnL_3(Tf_2N)_3$ и снижается с увеличением устойчивости $LHTf_2N$. Большое различие между величинами D_{Ln} при экстракции растворами комплексов Ph_2Bu_2–HTf_2N и Bu_2Et_2–HTf_2N из растворов 3 моль/л HNO_3 (рис. 3) связано в большей степени не с различием в устойчивости комплексов $LnL_3(Tf_2N)_3$ в системах с Ph_2Bu_2 и Bu_2Et_2 [32], а с более высокой устойчивостью комплекса Bu_2Et_2–HTf_2N:

$$D_{Ln}(Ph_2Bu_2–HTf_2N)/D_{Ln}(Bu_2Et_2–HTf_2N) = [K_{ex}'(Ph_2Bu_2)/K_{ex}'(Bu_2Et_2)][K_{HTf_2N}(Bu_2Et_2)/K_{HTf_2N}(Ph_2Bu_2)]^3. \quad (6)$$

Природа органического растворителя существенно влияет на экстракцию ионов металлов растворами $LHTf_2N$. При экстракции растворами 0.01 моль/л Ph_2Bu_2–HTf_2N из растворов 3 моль/л HNO_3 значения $\lg D_{Eu}$ возрастают ряду *о*-ксилол (–0.02) < дихлорэтан (0.32) < нитробензол (2.13) по мере увеличения полярности органического растворителя.

Представленные данные показали, что ионы актинидов и лантанидов(III) экстрагируются растворами комплексов КМФО с HTf_2N из азотнокислых растворов по катионообменному механизму. При экстракции Ln(III) из растворов 3 моль/л HNO_3 значения D_{Ln} в системе с Ph_2Bu_2–HTf_2N более чем на два порядка выше, чем при экстракции раствором Ph_2Bu_2. Комплекс на основе КМФО с фенильными заместителями при фосфорильной группе экстрагирует Th(IV), U(VI), Am(III) и Ln(III) из азотнокислых растворов значительно более эффективно, чем на основе его бутилзамещенного аналога.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2022 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N.* // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25, N 5. P. 319. https://doi.org/ 10.10016/j.mencom.2015.09.001
2. *Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4, N 3. P. 449. https://doi.org/10.1080/07366298608917877
3. *Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю, Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 4. С. 331.
4. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 943–961; *Alyapyshev M Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A.* // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85, N 9. P. 943. https://doi.org/10.1070/RCR4588
5. *Romanovskiy V.N., Smirnov V.I., Babain V.A., Todd T.A., Herbst R.S., Law J.D., Brewer K.N.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 1.
6. *Rais J., Tachimori S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1994. Vol. 188, N 2. P. 157.
7. *Смирнов И.В.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 1. С. 40.
8. *Белова В.В.* // Радиохимия. 2021. Т. 63. С. 3; *Belova V.V.* // Radiochemistry. 2021. V. 63. P. 1. https://doi.org/10.1134/S106636222101001X
9. *Atanassova M.* // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 343. 117530. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117530.

10. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 314; *Turanov, A.N., Karandashev, V.K., Yarkevich, A.N.* // Radiochemistry. 2013. Vol. 55, N 4. P. 382. https://doi.org/10.1134/S1066362213040073
11. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 2. С. 164; *Turanov, A.N., Karandashev, V.K., Yarkevich, A.N.* // Radiochemistry. 2022. Vol. 64, N 2. P. 163. https://doi.org/10.1134/S1066362222020072
12. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Genkina G.K., Artyushin O.I., Baimukhanova A.* // Radiochim. Acta. 2018. Vol. 106. P. 355.
13. *Прибылова Г.А., Смирнов И.В., Новиков А.П.* // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 5. С. 435.
14. *Pribilova G., Smirnov I., Novikov A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 295. P. 83.
15. *Chmutova M.K., Litvina M.N., Nesterova N.P., Myasoedov B.F., Kabachnik M.I.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. Vol. 10. P. 439.
16. *Gaillard C., Boltoeva M., Billard I., Georg S., Mazan V., Ouadi A., Ternova D., Henning C.* // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 2653. https://doi.org/ 10.1002/cphc.201500283
17. *Sun T., Zhang Y., Wu Q., Chen J., Xia L., Xu C.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. P. 408. https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142.
18. *Чмутова М.К., Куляко Ю.М., Литвина М.Н., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 3. С. 241.
19. *Куляко Ю.М., Самсонов М.Д., Литвина М.Н., Чмутова М.К., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 3. С. 235.
20. *Katsuta S., Watanabe Y., Araki Y., Kudo Y.* // ACS Sust. Chem. Eng. 2016. Vol. 4. P. 564.
21. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. Vol. 30, N 3. P. 244. https://doi.org/10.1080/07366299.2011.639248
22. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В., Лежнев А.Н., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Цветков Е.Н.* // ЖОХ. 1999. Т. 69, № 7. С. 1109; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.N., Lezhnev A.N., Safronova Z.V., Yarkevich A.N. Tsvetkov E.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69, N 7. P. 1068.
23. *Чмутова М.К., Иванова Л.А., Кочеткова Н.Е., Нестерова Н.П., Мясоедов Б.Ф., Розен А.М.* // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 5. С. 422.
24. *Стоянов Е.С., Воробьева Т.П., Смирнов И.В.* // ЖСХ. 2003. Т. 44, № 3. С. 414.
25. *Stoyanov E.S., Smirnov I.V., Fedotov M.A.* // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. P. 9505.
26. *Stoyanov E.S., Smirnov I.V.* // J. Mol. Struct. 2005. Vol. 740. P. 9.
27. *Розен А.М., Крупнов Б. В.* // Успехи химии. 1996. Т.65, № 11. С. 1052–1079; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65, N 11. P. 973. http://dx.doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
28. *Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 4. С. 331.
29. *Литвина М.Н., Чмутова М.К., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И.* // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 6. С. 525.
30. *Binnemans K.* // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2593. https://doi.org/ 10.1021/cr050979c
31. *Шарова Е.В., Артюшин О.И., Нелюбина Ю.В., Лысенко К.А., Пасечник М.П., Одинец И. Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. N 9. С. 1856.
32. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 153; *Turanov, A.N., Karandashev, V.K., Yarkevich, A.N.* // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 2. P. 170–176. https://doi.org/10.1134/S1066362218020078

РАДИОХИМИЯ, 2023, том 65, № 1, с. 47–53

УДК: 542.61

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАЗБАВИТЕЛЯ НА ЭКСТРАКЦИЮ Eu(III), Am(III) И Cm(III) N,N,N',N'-ТЕТРАБУТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. В. Э. Шаров*, Г. В. Костикова

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
**e-mail: sharov.vladislav.4444@gmail.com*

Поступила в редакцию 20.10.2022, после доработки 20.12.2022, принята к публикации 23.12.2022

Изучена экстракция азотной кислоты, индикаторных количеств ^{152}Eu(III), ^{241}Am(III) и ^{244}Cm(III) N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамидом в четырех разбавителях: смеси *н*-додекана с деканолом-1 (объемное отношение 90 : 10), бензоле, тетрахлорметане и *м*-трифторметилнитробензоле. Для всех исследованных разбавителей коэффициенты распределения металлов увеличиваются с ростом концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе. Степень извлечения металла в экстракт увеличивается в ряду Cm(III) < Am(III) < Eu(III) и снижается в ряду разбавителей: F-3 > DD+Dec-1 > CCl_4 > PhH. Найдены условия разделения пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III). Показано увеличение тепловых эффектов реакций экстракции при переходе от An(III) к Eu(III) для всех рассмотренных разбавителей.

Ключевые слова: экстракция, N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамид, европий, америций, кюрий.

DOI: 10.31857/S0033831123010070, **EDN:** OHILQS

Организация замкнутого ядерного топливного цикла требует решения проблемы глубокого фракционирования отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Разработаны и хорошо отработаны промышленные процессы выделения таких макрокомпонентов, как U и Pu, чего нельзя сказать про лантаниды и минорные актиниды [1]. Химическая схожесть соединений указанных элементов не позволяет использовать методы, основанные на осаждении. Выходом из положения может служить применение жидкостной экстракции. К сожалению, традиционные экстрагенты, такие как три-*н*-бутилфосфат (ТВР), три-*н*-октилфосфиноксид (TOPO) и ди-2-этилгексилфосфорная кислота (D2EHPA), не обладают нужной селективностью для разделения Ln(III) и An(III) [2]. Более перспективны амидные экстрагенты. В последнее время внимание исследователей все больше привлекают диамиды дигликолевой кислоты [3], обладающие высокой селективностью к Ln(III) и An(III) [4]. Наиболее изученным представителем данной группы соединений является N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид (TODGA) [5; 6], основным недостатком которого является склонность к агрегации и, следовательно, образованию третьей фазы [7; 8]. Этого минуса лишен дигликольамид с более короткими заместителями при амидном фрагменте – N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамид (TBDGA). Уменьшение липофильности при переходе от TODGA к TBDGA приводит к некоторому росту растворимости экстрагента в водной фазе, что, однако, не является критичным для проведения экстракции [9]. Снижение стерических затруднений при координации металла с лигандом при уменьшении длины алкильных заместителей приводит к лучшей экстракционной способности TBDGA по сравнению с TODGA [10]. Ранние исследования [11, 12] показали, что экстракционные системы с TBDGA в смеси предельного углеводорода с добавкой высокомолекулярного спирта обладают недостаточно высокими коэффициентами разделения пары Am(III)/Cm(III). Однако есть основания полагать, что использование других разбавителей может повысить селективность данного процесса. С учетом вышесказанного нами было исследовано

влияние разбавителей на количественные и термодинамические характеристики процесса экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) TBDGA из азотнокислых сред.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез TBDGA проводили, исходя из ангидрида дигликолевой кислоты. На первом этапе проводили его гидролиз, затем получали дихлорангидрид дигликолевой кислоты по методике, приведенной в работе [13], из него далее реакцией с дибутиламином получали целевое соединение [14].

В качестве разбавителей использовали *н*-додекан, деканол-1, бензол, *м*-трифторметилнитробензол квалификации ч. Остальные реактивы использовали квалификации х.ч. и о.с.ч. и не подвергали дополнительной очистке.

Для приготовления азотнокислых растворов заданной концентрации использовали HNO_3 квалификации о.с.ч. Концентрацию HNO_3 определяли методом кислотно-основного титрования раствором 0.1 M NaOH с индикатором бромфеноловым синим.

При изучении экстракционного распределения индикаторных количеств элементов в качестве исходных соединений использовали азотнокислые растворы, содержащие ^{241}Am(III), $^{152–154}$Eu(III) и ^{244}Cm (III). Далее готовили растворы азотной кислоты заданной концентрации, в которые вводили радиоактивную метку, перемешивали и использовали в качестве исходных водных фаз.

Экстракцию индикаторных количеств элементов проводили в стеклянных делительных воронках объемом 10 мл при соотношении объемов фаз 1 : 1, комнатной температуре (22 ± 2°C) и интенсивном перемешивании. Время перемешивания, необходимое для установления равновесия, равное 3 мин, определяли на основании предварительного кинетического эксперимента. После расслаивания фаз в течение 10–15 мин в стеклянной делительной воронке органическую и водную фазу разделяли и измеряли их γ-счет.

Коэффициенты распределения металлов (D) рассчитывали на основании радиометрического определения проб (по 0.5 мл) равновесных водной и органической фаз γ-метрически при помощи гамма-бета-альфа спектрометра-радиометра МКГБ-01 производства Scientific Technical Centre RADEK Ltd. на основе 51×51 мм NaI-детектора. Время измерения проб выбирали таким образом, чтобы погрешность радиометрических измерений не превышала 10%. Измеряли активность исходной водной, равновесной водной и равновесной органической фаз. Правильность измерений контролировали по сходимости материального баланса активности исходной водной и сумм активностей равновесных фаз. Значение D определяли как отношение активности равновесной органической фазы к активности равновесной водной фазы.

Зависимость коэффициентов распределения Eu, Am и Cm от температуры определяли, проводя экстракцию в стеклянной термостатируемой ячейке при перемешивании фаз на магнитной мешалке Stegler HS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция HNO_3 TBDGA в различных разбавителях

В литературе отсутствуют данные об экстракции азотной кислоты TBDGA. Исследование систем с TODGA в н-додекане показывает наличие сверхстехиометрической экстракции кислоты при высоких концентрациях последней (>5 M) в равновесной водной фазе [15].

Прежде всего была исследована экстракция HNO_3 TBDGA в смеси *н*-додекан–деканол-1 (объемное отношение 90 : 10, DD + Dec-1). Известно, что спирты способны сами экстрагировать кислоты, поэтому отдельно была исследована экстракция HNO_3 указанной смесью («холостая» экстракция) (рис. 1).

Для других исследованных разбавителей, таких как бензол (PhH), CCl_4 и *м*-трифторметилнитробензол (F-3), холостая экстракция оказалась незначительной. На рис. 2 представлены изотермы экстракции азотной кислоты TBDGA в указанных разбавителях.

Для систем с TODGA в н-додекане ранее было установлено, что при экстракции HNO_3 образуется соединение, в котором на одну молекулу лиганда приходится одна молекула кислоты [7]. В случае

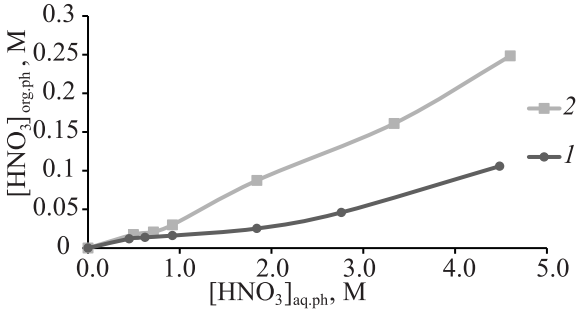


Рис. 1. Изотермы экстракции HNO_3 смесью додекан–деканол-1 (объемное отношение 90 : 10): *1* – «холостая» экстракция (органическая фаза без TBDGA), *2* – $[TBDGA]_{org.ph}$ = 0.1 M.

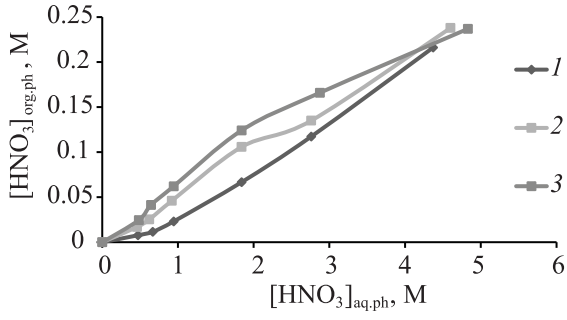


Рис. 2. Изотермы экстракции HNO_3 TBDGA в бензоле (*1*), CCl_4 (*2*) и F-3 (*3*) ($[TBDGA]_{org.ph}$ = 0.1 M).

TBDGA для всех разбавителей наблюдается сверхстехиометрическая экстракция HNO_3 при высокой ее концентрации в равновесной водной фазе.

Переход кислоты в равновесную органическую фазу увеличивается в ряду DD + Dec-1 < PhH < CCl_4 < F-3. Наблюдается существенный рост экстрагируемости HNO_3 при ее концентрации свыше 1 M.

Экстракция индикаторных количеств ^{152}Eu(III), ^{241}Am(III) и ^{244}Cm(III) TBDGA в различных разбавителях из азотнокислых растворов

Для TBDGA систематические данные о зависимости экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) из азотнокислых растворов от природы разбавителя в литературе отсутствуют. Подобные данные имеются для экстракции некоторых Ln(III) TBDGA из солянокислых сред [16; 17] и Ln(III) и An(III) TODGA из HNO_3 [18].

Для TODGA наблюдается уменьшение коэффициентов распределения Am(III) в следующем ряду разбавителей: нитробензол > *н*-додекан > бензол > CCl_4 [6]. Для TBDGA в октаноле-1 наблюдается увеличение экстрагируемости с увеличением концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе [11], при этом для Ln(III) характерно более высокое извлечение в органическую фазу, чем для An(III).

Исследование зависимости коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) при экстракции TBDGA в DD + Dec-1 из азотнокислых растворов от концентрации кислоты в равновесной водной фазе показывает (рис. 3), что с увеличением последней наблюдается увеличение экстрагируемости всех трех металлов. Коэффициенты распределения металлов увеличиваются в ряду: Cm(III) < Am(III) < Eu(III). Для концентрации HNO_3, равной 1 M (табл. 1), наблюдается разделение пары Eu(III)/Am(III), что говорит о возможности использования данной системы в процессах разделения Ln(III)/An(III). При $[HNO_3]_{aq.ph}$ > 2 M все три металла практически полностью переходят в органическую фазу. Интересно, что в случае TODGA [10] коэффициенты распределения Am(III) и Cm(III) непрерывно растут с увеличением концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе. Такое же поведение Am(III) характерно для экстракции его дибутил-N,N-диэтилкарбамоилфосфонатом (DBDECP) и дибутил-N,N-диэтилкарбамоилметилфосфонатом (DBDECMP) [19].

Для зависимостей D Eu(III), Am(III) и Cm(III) при экстракции TBDGA в F-3 наблюдается максимум (рис. 4) при $[HNO_3]_{aq.ph}$ ~3 M, что, по-видимо-

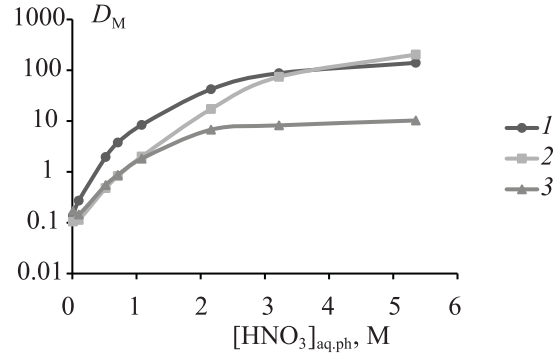


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) (*1*), Am(III) (*2*) и Cm(III) (*3*) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.02 M TBDGA в DD + Dec-1 (индикаторные количества).

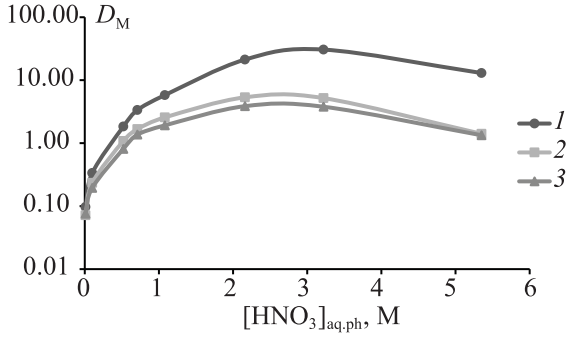


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) (*1*), Am(III) (*2*) и Cm(III) (*3*) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.01 M TBDGA в F-3 (индикаторные количества).

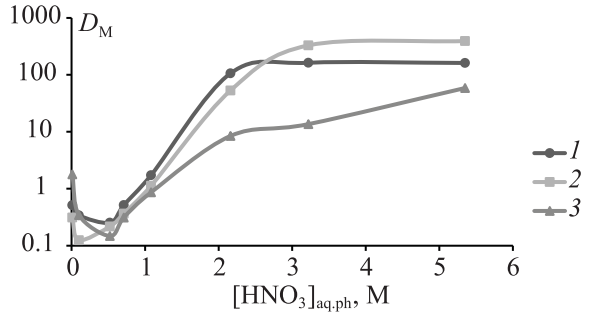


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) (*1*), Am(III) (*2*) и Cm(III) (*3*) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.1 M TBDGA в PhH (индикаторные количества).

му, связано с конкурирующей экстракцией азотной кислоты. Для всех элементов наблюдались достаточно высокие *D*. Причина такого эффекта заключается в дополнительной сольватации образующихся комплексных соединений NO_2-группами разбавителя. Такой вывод можно сделать, сопоставив полученные данные с опубликованными ранее для систем с TODGA, в которых высокие *D* сочетаются с соотношением металл : лиганд в экстрагируемом соединении, равным 1 : 2 [20]. Порядок экстрагируемости остается таким же, как и в случае DD + Dec-1. Коэффициенты разделения при экстракции TBDGA в F-3 приведены в табл. 2.

На графиках зависимостей *D* Eu(III), Am(III) и Cm(III) от $[HNO_3]_{aq.ph}$ при их экстракции TBDGA в PhH (рис. 5) в области низких концентраций кислоты (0.01–0.5 M) наблюдаются перегибы, связанные, по-видимому, с экстракцией частично гидролизованных соединений. Порядок экстрагируемости остается тем же: Eu(III) > Am(III) > Cm(III). При высоких концентрациях HNO_3 зависимости выходят на плато, что связано с конкурирующей экстракцией кислоты. Интересно, что различие в экстракции частично гидролизованных соединений приводит к высоким коэффициентам разделения пары Am(III)/Cm(III) в области низких концентраций кислоты (табл. 1). Следует отметить, что для TBDGA в бензоле и толуоле характерны значительно более высокие коэффициенты распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III), чем для TODGA и N,N,N',N'-тетрагексилдигликольамида (THDGA) [21].

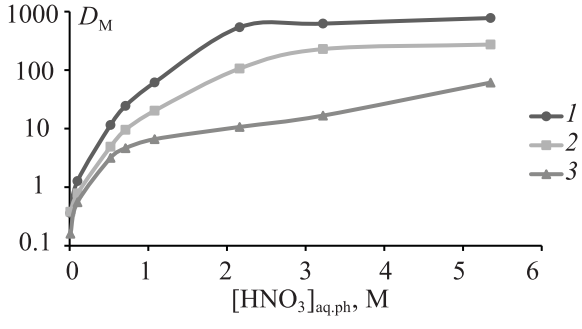


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) (*1*), Am(III) (*2*) и Cm(III) (*3*) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции 0.1 M TBDGA в CCl_4 (индикаторные количества).

При использовании в качестве разбавителя CCl_4 в области значительных концентраций азотной кислоты наблюдается существенное различие в экстракции рассматриваемых металлов. Графики зависимостей D Eu(III), Am(III) и Cm(III) от $[HNO_3]_{aq.ph}$ так же, как и при использовании смеси DD + Dec-1 и PhH, выходят на плато при высоких концентрациях кислоты в равновесной водной фазе (рис. 6). Порядок экстрагируемости остается таким же, как и в случае остальных разбавителей. Коэффициенты разделения при экстракции TBDGA в CCl_4 приведены в табл. 2. Следует отметить, что для TBDGA в тетрахлорметане коэффициенты распределения рассматриваемых металлов выше, чем для TBDGA в бензоле, хотя в случае как TODGA [20], так и TBP [22] наблюдается обратная зависимость.

Таким образом, наблюдается увеличение экстрагируемости исследуемых металлов в следующем ряду разбавителей: PhH < CCl_4 < DD + Dec-1 < F-3.

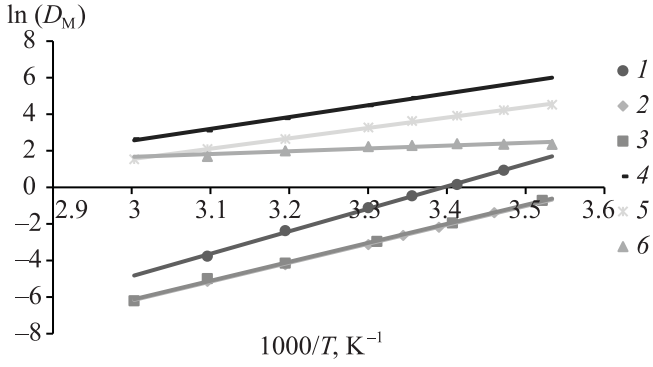


Рис. 7. Зависимость ln(D_M) Eu(III) (*1*), Am(III) (*2*) и Cm(III) (*3*) от 1/T при их экстракции 0.02 M TBDGA в DD + Dec-1 и Eu(III) (*4*), Am(III) (*5*) и Cm(III) (*6*) при экстракции 0.1 M TBDGA в CCl_4, $[HNO_3]_{aq.ph}$ =1 M (индикаторные количества).

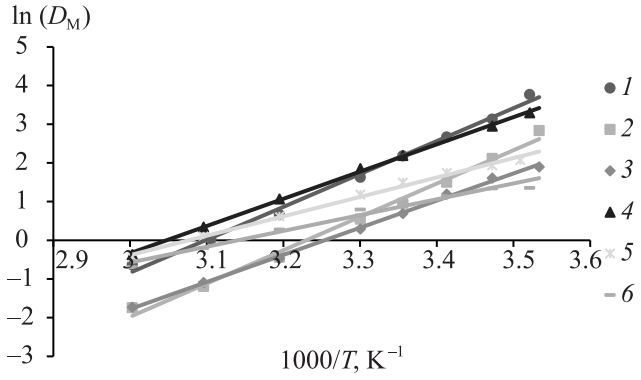


Рис. 8. Зависимость ln(D_M) Eu(III) (*1*), Am(III) (*2*) и Cm(III) (*3*) от 1/T при их экстракции 0.1 M TBDGA в PhH и Eu(III) (*4*), Am(III) (*5*) и Cm(III) (*6*) 0.01 M TBDGA в F-3, $[HNO_3]_{aq.ph}$ = 1 M (индикаторные количества).

Это хорошо согласуется с результатами, полученными для TODGA [6] и для TBDGA при экстракции из HCl [16]. Худшая экстракция Eu(III) и An(III) при использовании в качестве разбавителей PhH и CCl_4 связана с сольватацией данными соединениями активных групп экстрагента, что уменьшает доступность последних. В системах с F-3 высокие D связаны, по-видимому, с дополнительной сольватацией катиона металла NO_2-группами. Во всех случаях наблюдается резкий рост D при концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе выше 0.7 M. Сопоставление изотерм экстракции HNO_3 с зависимостями коэффициентов распределения металлов от ее концентрации в равновесной водной фазе позволяет отметить резкое увеличение экстрагируемости Eu(III), Am(III) и Cm(III) с началом экстракции HNO_3. В области высоких концентраций HNO_3 увеличение содержания кислоты в водной фазе не приводит к существенному увеличению перехода металлов в органическую фазу вследствие конкурирующей экстракции.

Увеличение перехода металла в экстракт для всех разбавителей наблюдается в ряду: Cm(III) < Am(III) < Eu(III). Для систем с DD + Dec-1 найдены условия разделения пары Eu(III)/Am(III), а для систем с PhH – пары Am(III)/Cm(III). Необходимо отметить, что при высоких концентрациях HNO_3 в равновесной водной фазе наблюдаются высокие коэффициенты разделения как Eu(III) и Am(III), так и Am(III) и Cm(III), однако процесс разделения в указанных условиях организовать невозможно вслед-

Таблица 1. Коэффициенты разделения (β) пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) при их экстракции 0.02 M TBDGA в DD + Dec-1 и 0.1 M TBDGA в PhH из HNO_3

$[HNO_3]$, M	0.02 M TBDGA–DD + Dec-1		0.1 M TBDGA–PhH	
	β Eu/Am (β Am/Eu)	β Am/Cm (β Cm/Am)	β Eu/Am (β Am/Eu)	β Am/Cm (β Cm/Am)
0.01	1.31	(1.63)	1.65	(5.76)
0.10	2.39	(1.28)	2.73	(2.77)
0.52	4.09	(1.15)	1.17	1.47
0.71	4.56	(1.05)	1.41	1.17
1.08	4.19	1.10	1.53	1.30
2.16	2.45	2.56	2.00	6.27
3.22	1.18	8.98	(2.00)	24.2
5.35	(1.45)	19.8	(2.44)	6.67

Таблица 2. Коэффициенты разделения (β) пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) при экстракции их 0.1 M TBDGA в CCl_4 и 0.01 M TBDGA в F-3 из HNO_3

$[HNO_3]$, M	0.1 M TBDGA–CCl_4		0.01 M TBDGA–F-3	
	β Eu/Am (β Am/Eu)	β Am/Cm (β Cm/Am)	β Eu/Am (β Am/Eu)	β Am/Cm (β Cm/Am)
0.01	(1.05)	2.36	1.35	(1.05)
0.10	1.62	1.42	1.43	1.20
0.52	2.35	1.55	1.70	1.34
0.71	2.56	2.06	2.01	1.23
1.08	3.04	3.05	2.26	1.34
2.16	5.08	9.93	3.97	1.38
3.22	2.72	13.7	5.91	1.37
5.35	2.84	4.45	9.23	1.06

Таблица 3. Энтальпии экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) TBDGA в различных разбавителях из 1 M HNO_3

M	Разбавитель	tg α	R^2	ΔH, кДж/моль
Eu	DD + Dec-1	12.3	0.9984	–102
	PhH	8.51	0.9943	–70.7
	CCl_4	6.46	0.9962	–53.7
	F-3	7.04	0.9988	–58.5
Am	DD + Dec-1	10.37	0.9983	–86.2
	PhH	8.61	0.9922	–71.5
	CCl_4	5.68	0.9987	–47.2
	F-3	5.02	0.9947	–41.7
Cm	DD + Dec-1	10.3	0.9988	–85.9
	PhH	7.02	0.9982	–58.3
	CCl_4	1.53	0.8518	–12.7
	F-3	4.84	0.9986	–40.2

ствие высокой степени извлечения всех металлов в экстракт.

Температурные зависимости коэффициентов распределения индикаторных количеств ^{152}Eu(III), ^{241}Am(III) и ^{244}Cm(III) при их экстракции TBDGA в различных разбавителях

Систематические данные о зависимости экстракции Ln(III) и An(III) TBDGA в различных разбавителях из азотнокислых растворов от температуры в литературе отсутствуют. Аналогичные результаты имеются для солянокислых сред [16; 17]. Для TODGA в предельных углеводородах и их смесях с высокомолекулярными спиртами тепловые эффекты экстракции из HNO_3 уменьшаются в следующем ряду: An(III) > An(IV) ~ An(VI) [23–25].

Зависимости D Eu(III), Am(III) и Cm(III) от температуры при экстракции их TBDGA в DD+Dec-1, CCl_4 (рис. 7), PhH и F-3 (рис. 8) линеаризовались в координатах $\ln(D_M) - 1/T$. Тангенсы углов наклона полученных прямых позволили рассчитать энтальпии экстракции для всех исследованных систем (табл. 3).

Приведенные выше данные показывают, что экстракция исследуемых металлов TBDGA характеризуется значительными тепловыми эффектами. Значения энтальпий экстракции возрастают в ряду: CCl_4 < F-3 < PhH < DD + Dec-1. Схожая зависимость наблюдается для солянокислых сред [14, 15], но для азотнокислых сред тепловые эффекты существенно выше. Рассчитанные значения энтальпий экстракции металлов схожи с таковыми для экстракционных систем при использовании в качестве экстрагента растворов TODGA в предельных углеводородах [23]. Для Am(III) и Cm(III) полученные значения близки во всех случаях, кроме систем с CCl_4. Экстракция же Eu(III) характеризуется значительно более высокими тепловыми эффектами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена зависимость экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) TBDGA из азотнокислых растворов от природы разбавителя. D металлов увеличиваются в ряду: PhH < CCl_4 < DD + Dec-1 < F-3. Во всех исследованных разбавителях наблюдается следующий порядок экстрагируемости: Eu(III) > Am(III) > Cm(III). Системы с DD + Dec-1 подходят для разделения пары Eu(III)/Am(III), а различие в экстракции частично гидролизованных форм америция и кюрия TBDGA в PhH можно использовать для разделения пары Am(III)/Cm(III). Все реакции экстракции оказались экзотермичны и имели высокие значения энтальпии.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания ИФХЭ РАН на 2022 год с использованием оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salvatores M., Palmiotti G.* // Prog. Particle Nucl. Phys. 2011. Vol. 66, N 1. P. 144–166.
2. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46, N 23. P. 7229–7273.
3. *Matveev P., Mohapatra P.K., Kalmykov S.N., Petrov V.* / / Solvent Extr. Ion Exch. 2021. Vol. 39, N 7. P. 679–713.
4. *Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 91–103.
5. *Mowafy E.A., Aly H.F.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25, N 2. P. 205–224.
6. *Ansari S.A., Pathak P.N., Manchanda V.K., Husain M., Prasad A.K., Parmar V.S.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23, N 4. P. 463–479.
7. *Yaita T., Herlinger A.W., Thiyagarajan P., Jensen M.P.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2004. Vol. 22, N 4. P. 553–571.
8. *Nave S., Modolo G., Madic C., Testard F.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2004. Vol. 22, N 4. P. 527–551.
9. *Sasaki Y., Kimura T., Oguma K.* // J. Ion Exch. 2007. Vol. 18, N 4. P. 354–359.
10. *Sasaki Y., Sugo Y., Tachimori S.* // Int. Conf. «Scientific Research on the Back-End of the Fuel Cycle for the 21 Century» Atalante 2000. P. 6.
11. *Mincher M.E., Quach D.L., Liao Y.J., Mincher B.J., Wai C.M.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. Vol. 30, N 7. P. 735–747.
12. *Gujar R.B., Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leoncini A., Verboom W.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 309. P. 819–825.
13. *Yan M., Cao S., Zhu S.* Patent CN 113861063A. Dec. 31, 2021.
14. *Chapron S., Marie C., Arrachart G., Miguirditchian M., Pellet-Rostaing S.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33, N 3. P. 236–248.
15. *Rama Swami K., Venkatesan K.A., Antony M.P.* / /Ind. Eng. Chem. Res. 2018. Vol. 57, N 40. P. 13490–13497.
16. *Cui Y., Yang J., Yang G., Xia G., Nie Y., Sun G.* // Hydrometallurgy. 2012. Vols. 121–124. P. 16–21.
17. *Yang J.H., Cui Y., Sun G.X., Nie Y., Xia G.M., Zheng G.X.* // Journal Serb. Chem. Soc. 2013. Vol. 78, N 1. P. 93–100.
18. *Chen Z., Yang X., Song L., Wang X., Xiao Q., Xu H., Feng Q., Ding S.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. Vol. 513. Article 119928.
19. *Burger L.L.*// General Electric Co. Hanford Atomic Products Operation, Richland, Washington, 1962. N HW-SA-2796.
20. *Panja S., Mohapatra P.K., Tripathi S.C., Gandhi P.M., Janardan P.* // J. Membr. Sci. 2012. Vols. 403–404. P. 71–77.
21. *Mowafy E.A., Mohamed D.* // Sep. Purif. Technol. 2014. Vol. 128. P. 18–24.
22. *Siekierski S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. Vol. 24, N 2. P. 205–214.
23. *Arisaka M., Kimura T.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29, N 1. P. 72–85.
24. *Gujar R.B., Dhekane G.B., Mohapatra P.K.* // Radiochim. Acta. 2013. Vol. 101, N 11. P. 719–724.
25. *Gujar R.B., Pathak P.N., Dhekane G.B., Mohapatra P.K.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32, N 6. P. 637–649.

РАДИОХИМИЯ, 2023, том 65, № 1, с. 54–60

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 5-(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)ГЕКСАН-3-ОНОМ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФОГИПСА

© 2023 г. А. М. Сафиулина[а,*], А. А. Семенов[а], А. В. Лизунов[а], И. Г. Лесина[а], Е. И. Горюнов[б], И. Б. Горюнова[б], Г. В. Бодрин[б], В. К. Брель[б], С. М. Аксенов[в], И. Г. Тананаев[в, г]

[а] Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а

[б] Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

[в] Кольский научный центр РАН, 184209, Апатиты Мурманской обл., ул. Ферсмана, д. 14

[г] Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

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

Поступила в редакцию 29.08.2022, после доработки 21.11.2022, принята к публикации 23.11.2022

Продемонстрирована возможность использования 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она в качестве экстрагента для эффективного извлечения редкоземельных металлов, а также урана(VI) и тория(IV) из растворов вскрытия фосфогипса в рамках одного технологического экстракционного процесса. 5-(Дифенилфосфорил)гексан-3-он в качестве экстрагента сопоставлен по эффективности использования с коммерчески доступными ТБФ и ТОФО. Показано, что полное извлечение редкоземельных металлов в органическую фазу достигается за три стадии исчерпывания. Происходит экстракционная очистка суммы редкоземельных металлов от урана(VI) и тория(IV). Фактор разделения при экстракции для U(VI) и суммы РЗЭ составил $f_{[\Sigma РЗЭ/U(VI)]} > 3000$, а в случае тория(IV) $f_{[\Sigma РЗЭ/Th(IV)]} \sim 10000$. 5-(Дифенилфосфорил)гексан-3-он может успешно применяться при экстракционной переработке минерального и техногенного сырья, позволяя извлекать и концентрировать редкоземельные металлы.

Ключевые слова: лантаниды, актиниды, уран, торий, редкоземельные металлы, экстракция, извлечение, разделение, фосфорорганические экстрагенты, фосфорилкетоны, минеральное и техногенное сырье, фосфогипс.

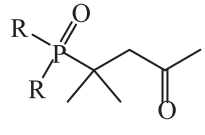
DOI: 10.31857/S0033831123010082, **EDN:** OHLIDQ

ВВЕДЕНИЕ

Для Российской Федерации актуальным вопросом является поиск новых сырьевых источников редкоземельных элементов (РЗЭ) [1, 2]. Одним из перспективных источников РЗЭ может служить фосфогипс – крупнотоннажный продукт переработки апатита при производстве экстракционной фосфорной кислоты для минеральных удобрений [3–7]. Кроме РЗЭ фосфогипс содержит уран, торий и эманирующие продукты их радиоактивного распада, которые как загрязнители окружающей среды представляют особую опасность. Таким образом, извлечение РЗЭ, урана и тория из фосфогипса, а также их разделение представляет собою актуальную радиохимическую задачу.

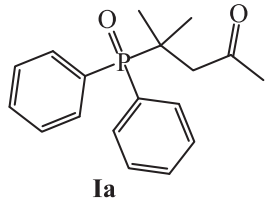
Жидкостная экстракция является одним из наиболее отработанных в технологическом плане и эффективных методов извлечения и разделения редких и радиоактивных элементов [8, 9]. При этом особую

важность представляет собой выбор экстрагента, селективность и эффективность которого определяет экономическую целесообразность процесса переработки редкометаллного сырья. При поиске новых высокоэффективных и селективных экстрагентов в ряду бифункциональных нейтральных фосфорорганических соединений было установлено, что фосфорилкетоны **I** с алкильными и фенильными заместителями при атоме фосфора экстрагируют актиниды и лантаниды из азотнокислых сред значительно эффективнее известных нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС) [10–12].

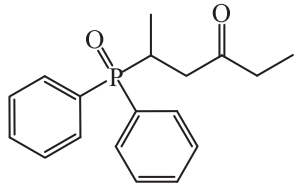


I

R= Alk, Ph



Ia



II

Для установления дентатности комплексообразования фосфорилкетонов с *f*-элементами были исследованы комплексы **Ia** с нитратом неодима(III) и уранила с использованием спектральных методов и рентгеноструктурного анализа [13]. При взаимодействии с нитратом уранила вне зависимости от соотношения компонентов фосфорилкетон действует как монодентатный фосфорильный лиганд, образуя бислигандный нейтральный комплекс, структура которого сохраняется в растворе. При взаимодействии с нитратом неодима в зависимости от соотношения реагентов фосфорилкетон образует бислибо трислигандные комплексы, действуя в первом из них как бидентатный лиганд, а во втором – как фосфорильный монодентатный. Вследствие хелатного взаимодействия лигандирующего ансамбля фосфорилкетона, основанного на координации как РО-, так и СО-групп к иону Ln^{3+}, соединения этого класса проявляют большую селективность по отношению к лантанидам в сравнении с актинидами [13].

При исследовании в направлении дизайна перспективных экстрагентов класса фосфорилкетонов для извлечения *f*-элементов установлено, что модифицирование фосфорилкетона **Ia** в изомерный ему фосфорилкетон **II** с изомеризацией алкильной части молекулы фосфорилкетонов может приводить к существенному увеличению их эффективности и селективности как экстрагентов. В работе [14] показано, что **II** является наиболее эффективным и селективным экстрагентом для извлечения тяжелых (Ho, Yb) и легких (La, Nd) лантанидов из азотнокислых растворов в хлороформ и для их разделения. Была исследованиа экстракция РЗЭ с помощью соединения **II** из раствора вскрытия фосфогипса [15] и эвдиалитового концентрата [14, 16]. Представляло интерес определить поведение урана и тория на фоне экстракции РЗЭ растворами лиганда **II** из растворов переработки фосфогипса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Образец фосфогипса, предоставленный АО «Воскресенские минеральные удобрения» (г. Воскресенск), вскрывали по методике [17, 18]. В этом случае высаливателем РЗЭ являлся нитрат кальция, причем высаливающее действие $Ca(NO_3)_2$, присутствующего в растворах после вскрытия в концентрации 2 моль/л, было эквивалентно действию 5 моль/л нитрата щелочного металла. В растворах, полученных после вскрытия фосфогипса, содержалось также около 2.3 моль/л остаточной азотной кислоты.

В качестве экстрагентов в работе использовали трибутилфосфат (ТБФ) (Aldrich, 98%), триоктилфосфиноксид (ТОФО) (Aldrich, 99%) и 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он (**II**), синтезированный по методике [14, 19] и охарактеризованный элементным анализом и спектроскопией ЯМР (^1H, $^{13}C\{^1H\}$ и $^{31}P\{^1H\}$). Разбавителем экстрагентов для ТОФО и **II** выступал хлороформ (х.ч.). Азотная кислота (ос.ч.) и нитрат кальция (х.ч.) использовали при вскрытии образца фосфогипса.

Методика экстракции. Эксперименты по экстракции проводили при отношении фаз 1 : 1 в течение 15 мин в ротаторе при частоте оборотов 100 $мин^{-1}$. Концентрацию суммы лантанидов, урана и тория в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом [20] с арсеназо III на

Таблица 1. Химический состав образца фосфогипса. Общее содержание воды 27.8%

Оксид	CaO	SrO	Na_2O	MgO	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	SO_3	SiO_2	P_2O_5	F	Ln_2O_3 (общ.)
Содержание, мас%	27.90	1.63	0.27	0.18	0.17	0.10	0.03	0.02	0.005	40.17	6.79	1.15	0.35	0.44

Таблица 2. Содержание оксидов РЗЭ в образце фосфогипса

Оксид	Ln_2O_3 (общ.)	La_2O_3	CeO_2	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3
Содержание, мас%	0.44	0.133	0.193	0.020	0.071	0.008	0.003	0.007
Оксид	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Y_2O_3
Содержание, мас%	0.0003	0.004	0.001	0.001	0.0002	0.0004	<ПО	0.017

спектрофотометре Lambda 465. Элементный анализ проводили масс-спектрометрическим методом ИСП-МС с использованием прибора Agilent 7500ce (Agilent Technologies Inc., США) с погрешностью определения 4.5%.

Коэффициенты распределения РЗЭ, тория и урана ($D = [M]_{org}/[M]_{aq}$) определяли как отношение их концентраций в органической и водной фазах. Коэффициенты разделения суммы РЗЭ и каждого из актинидов определяли как отношение их коэффициентов распределения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав использованного в работе образца фосфогипса, определенный по методике [21], приведен в табл. 1 и 2.

Из представленных данных (табл. 1 и 2) видно, что содержание лантанидов в фосфогипсе мало и не превышает ~0.5%. При этом основное содержание лантанидов в образце фосфогипса приходится на лантан, церий и неодим, в то время как на другие РЗЭ приходится менее ~15%.

Для оценки количества ступеней противоточного каскада, необходимых для полного извлечения РЗЭ из раствора вскрытия фосфогипса [22, 23], были проведены эксперименты как с однократным контактом фаз, так и в режиме перекрестного тока. Моделирование исчерпывающей ступени противоточного каскада позволяет оценить количество необходимых ступеней для достижения стационарного состояния или максимального приближения к нему.

При использовании в качестве экстрагента 100%-ного ТБФ проводили четыре стадии исчерпывания, а для раствора 1.33 моль/л **II** в хлороформе – три ступени (рис. 1 и 3).

Все эксперименты проводили при соотношении объемов фаз О : В = 1 : 1. Как следует из представленных на рис. 1 и 3 схем, при исчерпывании одна порция свежей водной фазы контактирует в ячейке *1* с порцией свежей органической фазы. После разделения фаз в делительной воронке обедненная водная фаза поступает в ячейку *2*, где контактирует со свежей порцией органической фазы. После контакта во второй ячейке и разделения фаз обедненная водная фаза поступает в 3-ю ячейку, а затем в 4-ю.

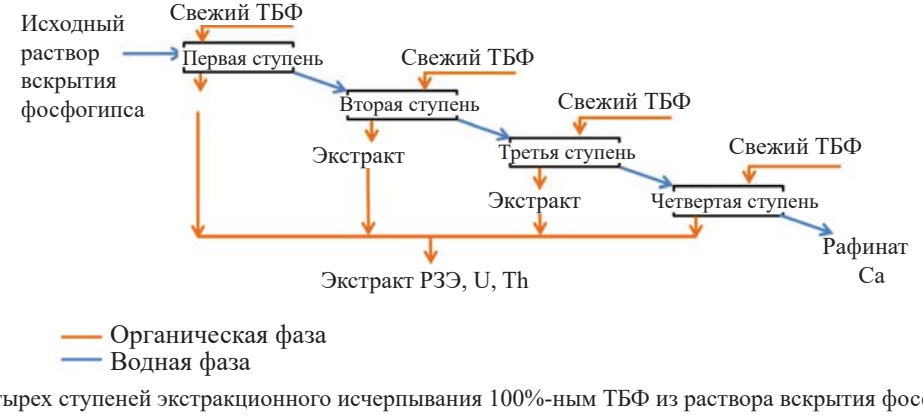


Рис. 1. Схема четырех ступеней экстракционного исчерпывания 100%-ным ТБФ из раствора вскрытия фосфогипса.

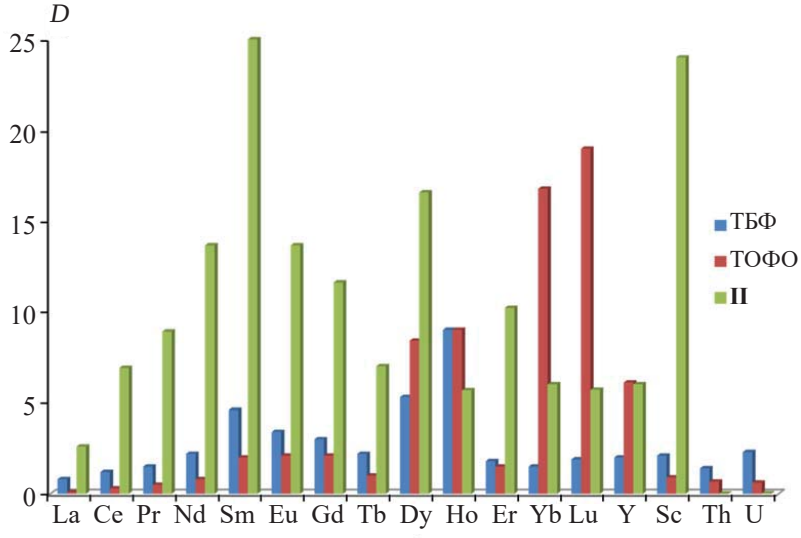


Рис. 2. Коэффициенты распределения РЗЭ, урана(VI) и тория(IV) при однократном контактировании водной и органической фаз в присутствии 100%-ного ТБФ, а также 1.8 моль/л ТОФО и 1.33 моль/л **II** в $CHCl_3$.

После каждого контакта экспресс-методом определяли спектрофотометрически суммарное содержание РЗЭ, урана и тория в водной фазе.

На рис. 2 приведены коэффициенты распределения РЗЭ, урана и тория при единичном контактировании 100%-ного ТБФ с раствором вскрытия фосфогипса.

После четырех стадий экстракции РЗЭ, тория и урана практически все компоненты раствора вскрытия фосфогипса были извлечены в фазу 100%-ного ТБФ нацело. ТБФ был предварительно насыщен азотной кислотой.

Триалкилфосфиноксиды $(Alk)_3PO$, в частности ТОФО, по сравнению с ТБФ и другими триалкилфосфатами $(AlkO)_3PO$, как правило, обладают более высокой экстракционной способностью из-за менее электроотрицательных заместителей у атома фосфора по сравнению с алкилфосфатами [24]. При этом алкилфосфиноксиды из-за своей более высокой электронодонорной способности эффективно экстрагируют металлы при более низких концентрациях кислот в сравнении с алкилфосфатами. Наибольшая экстракционная способность алкилфосфиноксидов наблюдается в области 1 моль/л HNO_3, в то время как для $(AlkO)_3PO$ наибольшая экстракционная эффективность возможна в области 3 моль/л HNO_3 [25, 26]. На рис. 2 представлены коэффициенты распределения РЗЭ при их экстракции (однократное контактирование водной и органической фаз) из раствора вскрытия фосфогипса раствором 1.8 моль/л ТОФО в $CHCl_3$. Значения *D* для легких РЗМ оказались значительно ниже, чем в случае 100%-ного ТБФ, хотя тяжелые РЗЭ распределяются в органическую фазу лучше.

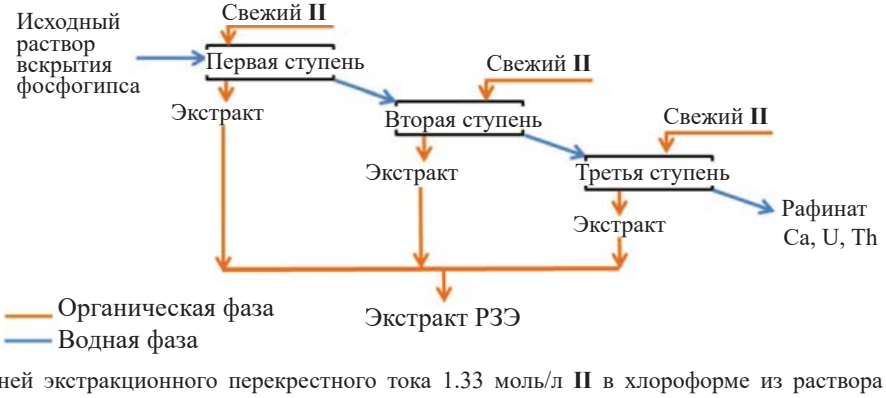


Рис. 3. Схема трех ступеней экстракционного перекрестного тока 1.33 моль/л **II** в хлороформе из раствора вскрытия фосфогипса.

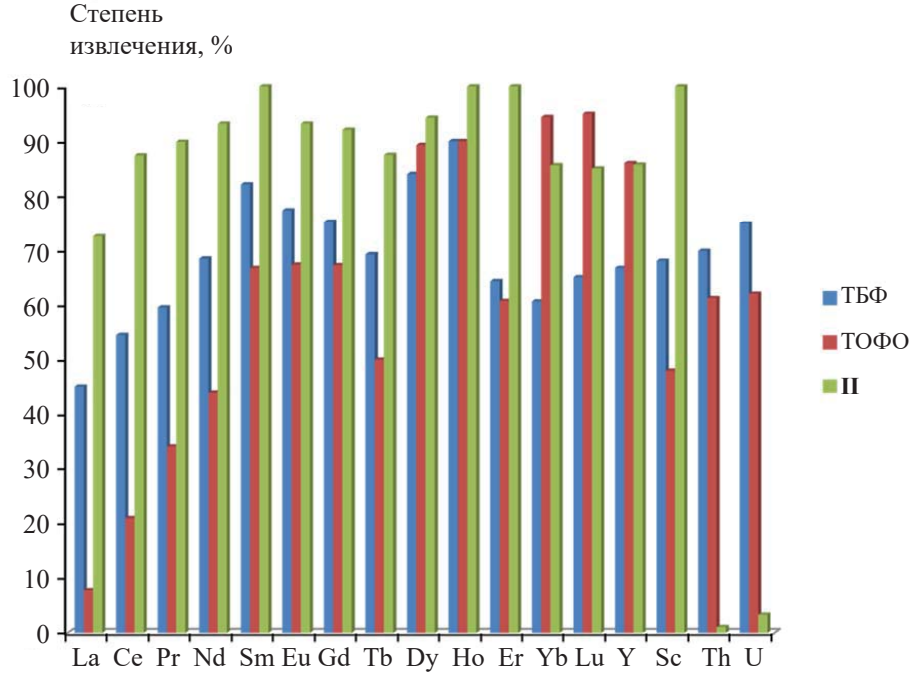


Рис. 4. Сравнение степеней извлечения РЗЭ, тория(IV) и урана(VI) при однократной экстракции 100%-ным ТБФ, растворами 1.6 моль/л ТОФО и 1.33 моль/л **II** в хлороформе.

Вследствие того, что ТОФО уже на одной ступени экстракции показал худшие характеристики, чем более дешевый и доступный ТБФ, экстракцию с исчерпыванием в случае ТОФО не проводили.

Для оценки эффективности и селективности фосфорилкетона **II** для извлечения РЗЭ, а также U(VI) и Th(IV) провели одно контактирование раствора 1.33 моль/л **II** с раствором вскрытия фосфогипса.

На рис. 2 представлены результаты однократной экстракции РЗЭ, тория(IV) и урана(VI) из раствора вскрытия фосфогипса 100%-ным ТБФ, а также растворами 1.8 моль/л ТОФО и 1.33 моль/л **II** в $CHCl_3$.

Как видно из рис. 2, экстракционная способность **II** высока по отношению к РЗЭ как цериевой, так и иттриевой подгрупп, что отличает его и от ТБФ, который более селективен к РЗЭ цериевой подгруппы, и от ТОФО, избирательного к иттриевой подгруппе РЗЭ.

При экстракции раствором фосфорилкетона **II** выявили неожиданный эффект роста коэффициентов распределения лантанидов (D) цериевой подгруппы с максимальным значением D, приходящимся на самарий. Полученный эффект, возможно, связан с малым содержанием лантанидов в сравнении с лантаном и церием. Различия в экстракции пары Nd(III) и Sm(III) больше ожидаемых, так как концентрация неодима в исходном растворе вскрытия фосфогипса 250 мг/л, а самария – 39 мг/л. Немаловажную роль в эффективности экстракции лантанидов играет известное [27–29] правило изменения прочности координационных комплексов лантанидов с увеличением порядкового номера элемента в цериевой подгруппе. Необходимо отметить, что фосфорилкетон **II** проявляет наиболее высокую эффективность в отношении пар тяжелых и легких лантанидов и особенно к Sm(III). Экстракционные свойства **II** сопоставлены со свойствами известных фосфорилсодержащих экстрагентов – ТБФ и ТОФО, исследованных в тех же экспериментальных условиях (рис. 2). Как видно из рис. 2, в отношении экстракции урана(VI) и тория(IV) известные экстрагенты (ТБФ и ТОФО) более эффективны. Однако в отличие от них фосфорилкетон **II** не проявляет экстракционную способность в отношении U(VI) и Th(IV), что является предпосылкой использования **II** в качестве экстрагента для селективного выделения эманирующих U(VI) и Th(IV) с получением коллективного концентрата РЗЭ.

Далее провели три стадии перекрестного тока (рис. 3) при экстракции раствором 1.33 моль/л **II** в $CHCl_3$ по методике, описанной выше.

Было установлено, что в этих условиях экстракционная способность раствора 1.33 моль/л **II** в $CHCl_3$ значительно выше по сравнению с 100%-ным ТБФ, в результате чего достигается полное извлечение РЗЭ в органическую фазу.

При этом необходимо отметить, что уран(VI) и торий(IV) экстрагируются в органическую фазу, содержащую фосфорилкетон **II**, значительно хуже (в случае однократной экстракции см. рис. 2 и 4), что может быть предпосылкой для экстракционного разделения суммы РЗЭ и радиоактивных урана(VI) и тория(IV). Фактор разделения для U(VI) и суммы РЗЭ составил $f_{[\Sigma РЗЭ/U(VI)]} > 3000$, а в случае тория(IV) $f_{[\Sigma РЗЭ/Th(IV)]}$ ~10000 оказался в три раза выше.

Полученные результаты демонстрируют возможность использования 5-(дифенилфосфорил) гексан-3-она (**II**) в качестве экстрагента для эффективного извлечения РЗЭ из растворов вскрытия фосфогипса, а также их отделения от радиоактивных урана(VI) и тория(IV) в рамках одного технологического процесса. В отличие от коммерчески доступных ТБФ и ТОФО полное извлечение редкоземельных металлов в органическую фазу достигается за три стадии исчерпывания, при этом концентрация фосфорилкетона почти в 3 раза ниже, чем концентрация ТБФ (3,62 моль/л). Оба эти факта приводят к значительному упрощению процесса извлечения редкоземельных металлов из раствора вскрытия фосфогипса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он является более эффективным экстрагентом редкоземельных металлов, чем трибутилфосфат и триоктилфосфиноксид. Он обладает высокой селективностью, что позволяет при экстракции РЗЭ очищать их от радиоактивных урана и тория с высоким фактором разделения (для U(VI) и суммы РЗЭ $f_{[\Sigma РЗЭ/U(VI)]} > 3000$, для тория(IV) и суммы РЗЭ $f_{[\Sigma РЗЭ/Th(IV)]}$ ~10000). Этот реагент может быть успешно применен для экстракционной переработки фосфогипса и другого минерального и техногенного сырья, позволяя извлекать и концентрировать РЗЭ, а также отделять их от сопутствующих примесей, в частности, от радиоактивных урана и тория.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также в рамках научной темы ГИ КНЦ РАН № АААА-А19-119100290149-1.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сарычев Г.А., Стриханов М.Н.* // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 5–12.
2. *Иванец Д.В., Тананаев И.Г., Сарычев Г.А.* // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 33–72.
3. *Yahorava V., Lakay E., Clark W., Strauss J.* // Extraction. Cham: Springer, 2018. P. 2415–2427. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_204
4. *Moalla R., Gargouri M., Khmiri F., Kamoun L., Zairi M.* // Environ. Eng. Res. 2018. Vol. 23, N 1. P. 36–45. https://doi.org/10.4491/eer.2017.055
5. *Jarosinski A., Kowalczyk J., Mazanek Cz.* // J. Alloys Compd. 1993. Vol. 200, N 1–2. P. 147–150. https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90485-6
6. *Soukeur A., Szymczyk A., Berbar Y., Amara M.* // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 256. Article 117857. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117857
7. *Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Федулова Т.Т., Смирнов К.М., Крылова О.К.* // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 31–34.
8. *Мастрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев И.Г.* // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2005. Т. 49, № 2. С. 86–96.
9. *Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 257–264. (*Tananaev I.G., Myasoedov B.F.* // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 3. P. 257–264. https://doi.org/10.1134/S1066362216030061)
10. *Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Дворянчикова Т.К., Синегрибова О.А., Ту А.М., Татаринов Д.А., Костин А.А., Миронов В.Ф., Тананаев И.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 390–396. (*Safiulina A.M., Matveeva A.G., Dvoryanchikova T.K., Sinegribova O.A.,*

Tu A.M., Tatarinov D.A., Kostin A.A., Mironov V.F., Tananaev I.G. // Russ. Chem. Bull. 2012. Vol. 61, N 2. P. 392–398. https://doi.org/10.1007/s11172-012-0055-0)

11. *Матвеева А.Г., Ту А.М., Сафиулина А.М., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Синегрибова О.А., Нифантьев Э.Е.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 6, С. 1309–1316. (*Matveeva A.G., Thu A.M., Safiulina A.M., Bodrin G.V., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Sinegribova O.A., Nifant'ev E.E.* // Russ. Chem. Bull. 2013. Vol. 62, N 6. P. 1309–1316. https://doi.org/10.1007/s11172-013-0184-0)
12. *Матвеева А.Г., Горюнов Е.И., Ту А.М., Сафиулина А.М., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Лесив А.В., Синегрибова О.А., Брель В.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 11. С. 2493–2501. (*Matveeva A.G., Goryunov E.I., Tu A.M., Safiulina A.M., Goryunova I.B., Bodrin G.V., Lesiv A.V., Sinegribova O.A., Brel V.K.* // Russ. Chem. Bull. 2014. Vol. 63, N 11. P. 2493–2501. https://doi.org/10.1007/s11172-014-0767-4)
13. *Матвеева А.Г., Григорьев М.С., Дворянчикова Т.К., Матвеев С.В., Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Пасечник М.П., Годовиков И.А., Татаринов Д.А., Миронов В.Ф., Тананаев И.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 397–402. (*Matveeva A.G., Grigoriev M.S., Dvoryanchikova T.K., Matveev S.V., Safiulina A.M., Sinegribova O.A., Passechnik M.P., Godovikov I.A., Tatarinov D.A., Mironov V.F., Tananaev I.G.* // Russ. Chem. Bull. 2012. Vol. 61, N 2. P. 399–404. https://doi.org/10.1007/s11172-012-0056-z)
14. *Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Лизунов А.В., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Григорьев М.С., Семенов А.А., Брель В.К., Нифантьев Э.Е.* // Докл. АН. 2015. Т. 460, № 6. С. 673–676. (*Safiulina A.M., Matveeva A.G., Lizunov A.V., Bodrin G.V., Goryunov E.I., Grigor'ev M.S., Semenov A.A., Brel V.K., Nifant'ev E.E.* // Dokl. Chem. 2015. Vol. 460, N 2. P. 57–60 https://doi.org/10.1134/S001250081502007X)
15. *Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Евтушенко А.В., Лизунов А.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Семенов А.А., Брель В.К.* // ЖОХ. 2015. Т. 85, № 9. С. 1551–1557. *(Safiulina A.M., Matveeva A.G., Evtushenko A.V., Lizunov A.V., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Bodrin G.V., Semenov A.A., Brel V.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85, N 9. P. 2128–2134. https://doi.org/10.1134/S1070363215090170)
16. *Сафиулина А.М., Семенов А.А., Лизунов А.В., Лесина И.Г., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Брель В.К., Тананаев И.Г.* // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 6. С. 547–553.
17. *Генкин М.В., Евтушенко А.В., Комков А.А., Сафиулина А.М., Спиридонов В.С., Швецов С.В.* Патент RU 2528576 // Б.И. 2014. № 26.
18. *Генкин М.В., Евтушенко А.В., Комков А.А., Сафиулина А.М., Спиридонов В.С., Швецов С.В.* Патент RU 2528573 // Б.И. 2014. № 26.
19. *Горюнов Е.И., Бодрин Г.В., Горюнова И.Б., Нелюбина Ю.В., Петровский П.В., Стрелкова Т.В., Перегудов А.С., Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Матвеев С.В., Нифантьев Э.Е.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 779–790. (*Goryunov E.I., Bodrin G.V., Goryunova I.B., Nelyubina Yu.V., Petrovskii P.V., Strelkova T.V., Peregudov A.S., Matveeva A.G., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Nifant'ev E.E.* // Russ. Chem. Bull. 2013. Vol. 62, N 3. P. 780–791. https://doi.org/10.1007/s11172-013-0106-1).
20. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
21. *Хитрова О.А.* Патент RU 2511375 // Б.И. 2014. № 10.
22. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.
23. *Альдерс Л.* Жидкостная экстракция. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 258 с.
24. *Мастрюкова Т.А., Кабачник М.И.* // Успехи химии. 1969. Т. 38, № 10. С. 1751–1782. (*Mastryukova T.A., Kabachnik M.I.* // Russ. Chem. Rev. 1969. Vol. 38, N 10. P. 795–811. https://doi.org/10.1070/RC1969v038n10ABEH001839)
25. *Розен А.М.* // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 1996. Т. 40, № 6. С. 42–52.
26. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 11. С. 1052–1079. (*Rozen A.M., Krupnov B.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 11. P. 973–1000. https://doi.org/ 10.1070/RC1996v065n11ABEH000241)
27. *Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А., Давиденко Н.К., Крисс Е.Е., Ермоленко В.И.* Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 1966. 493 с.
28. *Матвеева А.Г., Перегудов А.С., Матросов Е.И., Старикова З.А., Тимофеева Г.И., Матвеев С.В., Бодрин Г.В., Нифантьев Э.Е.* // Докл. АН. 2007. Т. 413, № 6. С. 771–775. (*Matveeva A.G., Peregudov A.S., Matrosov E.I., Starikova Z.A., Timofeeva G.I., Matveev S.V., Bodrin G.V., Nifant'ev E.E.* // Dokl. Chem. 2007. Vol. 413, N 2. P. 95–99. https://doi.org/10.1134/S0012500807040052)
29. *Matveeva A.G., Peregudov A.S., Matrosov E.I., Starikova Z.A., Matveev S.V., Nifant'ev E.E.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. Vol. 362, N 10. P. 3607–3616. https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.04.005

УДК 541.183+544.58

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТОВ Ti–Ca–Mg

© 2023 г. А. И. Иванец[а,*], И. Л. Шашкова[а], Н. В. Китикова[а], М. В. Маслова[б], Н. В. Мудрук[б], В. В. Милютин[в]

[а] *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072, Минск, ул. Сурганова, д. 9/1*
[б] *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209, Апатиты Мурманской обл., ул. Ферсмана, д. 26а*
[в] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4*
**e-mail: Andreiivanets@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.07.2022, после доработки 05.12.2022, принята к публикации 12.12.2022

Синтезированы сорбенты на основе фосфатов Ti–Ca–Mg, изучены их физико-химические и сорбционные свойства по отношению к Cs(I), Sr(II), Co(II) (в виде как стабильных ионов, так и радионуклидов ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{90}Sr). Образцы TiCaMg-1 и TiCaMg-2 получали путем гетерогенного взаимодействия кислых и средних фосфатов Ca–Mg с раствором сульфата титанил-диаммония, а образец TiCaMg-3 – термообработанного доломита с предварительно осажденной суспензией кислого фосфата титана. Показано, что полученные образцы обладают высоким сродством к ионам Cs^+, Sr^{2+}, Co^{2+} и их радионуклидам. Образец TiCaMg-3 имеет наиболее высокие значения коэффициента распределения радионуклидов ^{137}Cs, ^{60}Co и ^{90}Sr (>10^5 см^3/г). Установлено, что различие в свойствах композитов обусловлено их фазовым и химическим составом, а также текстурными характеристиками (удельная поверхность, сорбционный объем и размер пор). Сорбент TiCaMg-3 характеризуется наибольшим сорбционным объемом (0.410 см^3/г) и средним диаметром пор (10.2 нм), что обеспечивает лучшую доступность ионогенных групп при обменных реакциях.

Ключевые слова: фосфаты титана–кальция–магния, радионуклиды, сорбция.

DOI: 10.31857/S0033831123010094, **EDN:** OHNVNG

ВВЕДЕНИЕ

Развитие атомной энергетики неразрывно связано с образованием и накоплением огромных количеств жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [1]. Это обусловливает необходимость разработки новых эффективных технологий и материалов для их безопасной переработки [2–4]. Одной из важнейших проблем очистки ЖРО является минимизация их объемов путем селективного извлечения радионуклидов, в частности ^{137}Cs, ^{90}Sr, и ^{60}Co, которые вносят основной вклад в дозовую нагрузку ЖРО [5–7]. Традиционно методы осаждения и коагуляции широко применяются для удаления гидролизующихся либо образующих малорастворимые карбонатные соединения радионуклидов [8, 9]. Ионный обмен эффективен при выделении радионуклидов, не склонных к комплексообразованию и присутствующих в растворе в виде гидратированных ионов [10]. Мембранные методы могут применяться на различных стадиях переработки ЖРО как отдельно, так и в комбинации с другими методами [11, 12]. Особое место среди вышеуказанных методов занимает сорбция, поскольку этот метод не требует сложного оборудования, процесс легко управляем, правильно подобранные сорбенты способны селективно извлекать опасные загрязнители в сколь угодно малых концентрациях из ЖРО сложного химического и радионуклидного состава [13]. При этом большое преимущество имеют неорганиче-

ские сорбенты благодаря возможности получения полусинтетических материалов на основе дешевого природного сырья, их химической и радиационной устойчивости [14]. Среди них выделяются цеолиты [15], оксиды и гидроксиды металлов [16, 17], титаносиликаты [18].

Большую группу сорбционных и ионообменных материалов составляют неорганические фосфаты многовалентных металлов, которые характеризуются высокой эффективностью в процессах извлечения ионов многовалентных металлов и радионуклидов из водных растворов [19–21], радиационной, термической и химической стойкостью [22]. Большим сорбционным потенциалом обладают фосфаты переходных металлов, включая титан и цирконий [23, 24]. Одной из особенностей сорбентов на основе фосфатов титанов является большое разнообразие структурных и морфологических модификаций, которые существенным образом зависят от условий синтеза [24–26]. Как правило, практическая емкость ионитов данного класса составляет около 4 ммоль/г, достигая лишь в отдельных случаях 7 ммоль/г – близкую к теоретически рассчитанной. Это обусловлено стерической недоступностью части ионогенных групп [27].

Одним из современных направлений улучшения сорбционных характеристик известных материалов, включая фосфаты, является создание композиционных материалов путем внедрения в их структуру органических молекул или примесных катионов, которые могут способствовать созданию более развитой пористой структуры, увеличению межслоевого расстояния либо аморфизации вещества [28–33]. Такие композиты могут быть получены двумя различными методами: гетерогенным методом путем обработки поверхности фосфата раствором соли другого металла [31, 32] либо методом гомогенного соосаждения фосфатов различных металлов из раствора [33].

Ранее нами было показано, что сорбенты на основе смешанных фосфатов Ca–Mg эффективно сорбируют радионуклиды ^{90}Sr и ^{60}Co из водных и солевых растворов [34, 35]. При этом данные сорбенты малоактивны при сорбции радионуклидов ^{137}Cs. Учитывая известную высокую селективность сорбентов на основе фосфатов титана при извлечении ^{137}Cs [36], представляется перспективным синтез фосфатов Ti–Ca–Mg для получения сорбентов, характеризующихся высоким сродством к трем радионуклидам ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{90}Sr.

Цель работы – синтез сорбентов на основе фосфатов Ti–Ca–Mg и исследование влияния способа получения на их фазовый и химический состав, текстурные характеристики и сорбционные свойства по отношению к Cs(I), Sr(II), Co(II), в том числе при использовании стабильных ионов металлов и радионуклидов ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{90}Sr.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным сырьем для синтеза композиционных фосфатов Ti–Ca–Mg являлись термически активированный при 800°C природный доломит, фосфорная кислота H_3PO_4 (ч.д.а), концентрированная азотная кислота HNO_3 (х.ч.), гидрофосфат диаммония $(NH_4)_2HPO_4$, дигидрофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$, карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ (все ч.д.а.), сульфат титанил-диаммония $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2\cdot H_2O$ (водный раствор 4 мас%). На первом этапе из активированного доломита получали фосфаты CaMg-1 и CaMg-2. Для получения CaMg-1 проводили фосфатирование активированного доломита при соотношении m/V, равном 1 : 3, где m – навеска активированного доломита (г), V – объем раствора 20%-ной фосфорной кислоты (мл). В этих условиях получается фосфатированный доломит валового состава $Ca_{0.7}Mg_{0.3}HPO_4\cdot 2H_2O$, представляющий собой смесь гидрофосфатов кальция и магния. Для получения CaMg-2 активированный доломит растворяли в азотной кислоте, а затем фосфаты кальция и магния осаждали из полученного раствора при pH 10 с помощью раствора гидрофосфата диаммония. CaMg-2 представляет собой смесь аморфных средних фосфатов кальция и магния и кристаллического магнийаммонийфосфата [34].

Образцы TiCaMg-1 и TiCaMg-2 получали путем взаимодействия твердых навесок кислых (CaMg-1) и средних фосфатов Ca-Mg (CaMg-2) с 4%-ным водным раствором сульфата титанил-диаммония при массовом соотношении Ti/(Ca + Mg) в реакционной смеси 1.5/1 [37]. В раствор сульфата титанил-диаммония прибавляли навеску фосфатов CaMg-1 или CaMg-2 при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Синтез проводили при комнатной температуре в течение 4 ч, полученную дисперсию оставляли на ночь, затем фильтровали на воронке

Бюхнера, промывали несколько раз водой и сушили на воздухе.

Осаждение фосфатов титана и фосфатов кальция и магния наблюдается в различных диапазонах pH, что не позволяет провести их соосаждение. Поэтому для получения композиционного сорбента на основе фосфатов Ti–Ca–Mg методом осаждения из раствора (TiCaMg-3) проводили последовательное осаждение сначала фосфата титана, а затем фосфатов кальция и магния. Процесс осуществляли следующим образом. 10.0 г сульфата титанил-диаммония смешивали с соответствующим количеством раствора 1 М фосфорной кислоты для обеспечения молярного соотношения Ti/P = 1/1.2. Полученную суспензию нагревали до 60°C и выдерживали в течение 3 ч при перемешивании. После полного осаждения фосфата титана, 54 мл раствора 1 М дигидрофосфата аммония прибавляли в горячую суспензию до достижения pH 2.0. Затем прибавляли порошок термообработанного при 850°C доломита до соотношения Ti/(Ca + Mg) = 1/1. Смесь выдерживали при 60°C в течение 6 ч при перемешивании, затем отделяли полученный сорбент TiCaMg-3 фильтрованием, промывали водой, сушили при 60°C и обрабатывали раствором 1 М карбоната аммония при соотношении массы TiCaMg-3 к объему раствора карбоната аммония m/V (г/мл) = 1/10 для перевода в аммонийную форму. Суспензию выдерживали 24 ч при встряхивании, промывали деионизированной водой до достижения pH промывной воды 6.0 и сушили образец при 60°C.

Данные о фазовом составе исходных фосфатов Ca–Mg и синтезированных фосфатов Ti–Ca–Mg были получены с помощью рентгенофазового анализа (РФА), осуществленного на рентгеновском дифрактометре Advanced D8 (Bruker, Германия) и D6000 (Shimadzu, Япония) с использованием излучения CuK_α (λ = 1.5418 Å) в диапазоне 2θ 5°–60°.

Текстурные свойства образцов оценивали из данных низкотемпературной (–196°C) физической адсорбции–десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP и ASAP 2000 (Micromeritics, США). Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ ($A_{БЭТ}$, м^2/г), объем пор (V, см^3/г) и средний диаметр пор (D, нм) – по десорбционным ветвям изотерм. Распределение пор по размерам рассчитывали методом Баррета–Джойнер–Халенды. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 130–150°C и остаточном давлении 133.3×10^{-3} Па.

Сорбционную емкость исследуемых образцов по стабильным ионам Cs^+, Sr^{2+} и Co^{2+} определяли из модельных растворов $Sr(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ и CsCl концентрацией 1000 мг/л. Навеску сорбента 0.20 г заливали 50.0 мл модельного раствора, выдерживали в течение 24 ч до установления равновесия при постоянном перемешивании растворов. Содержание ионов металлов в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Contr AA 300 (Analytik Jena, Германия). Сорбционную емкость q (мг/г) рассчитывали по формуле

$$q = (C_0 - C_p)V_p/m_c, \quad (1)$$

где C_0, C_p – соответственно исходная и равновесная концентрация ионов металлов в растворе, мг/л; V_p – объем жидкой фазы, л; m_c – масса сорбента, г.

Сорбционные характеристики образцов фосфатов Ti–Ca–Mg по отношению к радионуклидам ^{137}Cs, ^{90}Sr и ^{60}Co также определяли в статических условиях по разности удельной активности растворов изотопов до и после сорбции. После непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента с аликвотой раствора радионуклида до установления равновесия смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента». Значения коэффициента распределения K_d (мл/г) рассчитывали по формуле

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (2)$$

где A_0, A_p – соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате, Бк/л; V_p – объем жидкой фазы, мл; m_c – масса сорбента, г.

Для образцов TiCaMg-1 и TiCaMg-2 данные по сорбции радионуклидов ^{137}Cs получены при V/m 200 мл/г, pH 6.0 и солесодержании раствора 8.5 г/л (0.1 М $NaNO_3$), по сорбции ^{90}Sr – при V/m 200 мл/г, pH 6.0 и солесодержании раствора 1.11 г/л (0.01 М $CaCl_2$), по сорбции ^{60}Co – при V/m 400 мл/г, pH 7.3–7.8 и солесодержании 0.31–0.33 г/л. Данные по сорбции радионуклидов ^{137}Cs, ^{90}Sr и ^{60}Co для образца TiCaMg-3 получены при V/m 250 мл/г, pH 6.3 и солесодержании раствора 4.3 г/л.

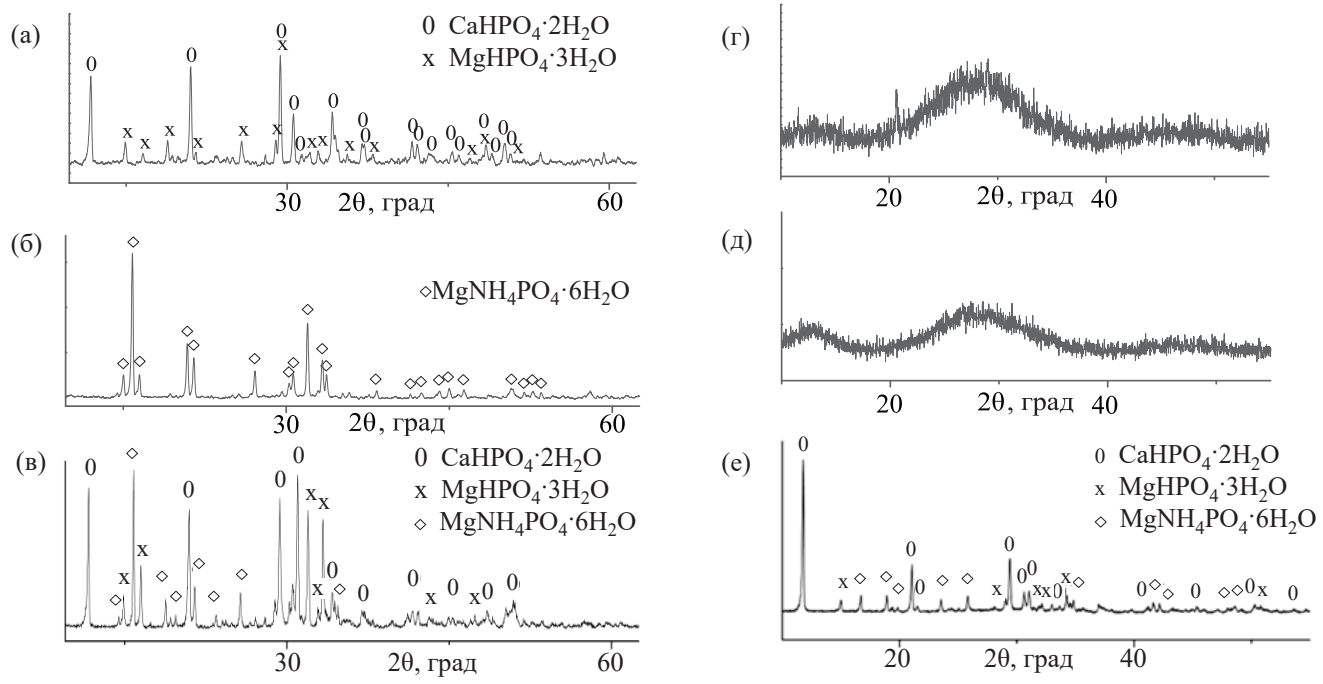


Рис. 1. РФА образцов фосфатированного доломита CaMg-1 (а), CaMg-2 (б), CaMg-3 (в) и полученных на их основе фосфатов TiCaMg-1 (г), TiCaMg-2 (д) и TiCaMg-3(е).

Удельную активность радионуклидов ^{137}Cs, ^{90}Sr и ^{60}Co в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Москва) и γ-спектрометра Canberra (США) с германиевым детектором.

Исходная удельная активность ^{137}Cs, ^{90}Sr и ^{60}Co в экспериментах составляла $(1.5–3.0) \times 10^5$ Бк/л.

Химический состав образцов исследовали посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии – ЭДРС (AZtecLive Advanced with UltimMax 40 detector (Oxford Instruments, Bognor Regis, UK).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных РФА (рис. 1) показал, что исходный образец CaMg-1 представлен смесью хорошо окристаллизованных гидрофосфатов кальция $CaHPO_4·2H_2O$ и магния $MgHPO_4·3H_2O$. На рентгенограмме продукта взаимодействия с титанил-ионами (TiCaMg-1) рефлексы исходных гидрофосфатов не обнаруживаются, а рефлексы новых титансодержащих фаз не появляются. Замещение ионов кальция и магния на титанил-ионы в исходном образце CaMg-1 сопровождается разрушением кристаллической решетки кислых фосфатов кальция и магния и формированием аморфного соединения, о чем свидетельствует появление на рентгенограмме характерного гало. Химический состав образуемого соединения (табл. 1) позволяет предположить, что этим соединением является аморфный гидрофосфат титана с включениями кальция и магния, как это объяснено в работе [37]. Аналогичным является результат взаимодействия с титанил-ионами образца CaMg-2, исходная рентгенограмма которого

Таблица 1. Химический состав фосфатов Ti–Ca–Mg, по данным ЭДРС-анализа

Образец	Содержание элемента, ат%						
	Mg	Ca	Ti	P	O	Si	S
TiCaMg-1	0.06	1.33	23.60	6.89	66.05	0.68	0.27
TiCaMg-2	0.73	1.69	22.00	7.25	66.55	0.59	–
TiCaMg-3	4.51	7.92	4.01	14.02	37.95	2.82	3.13

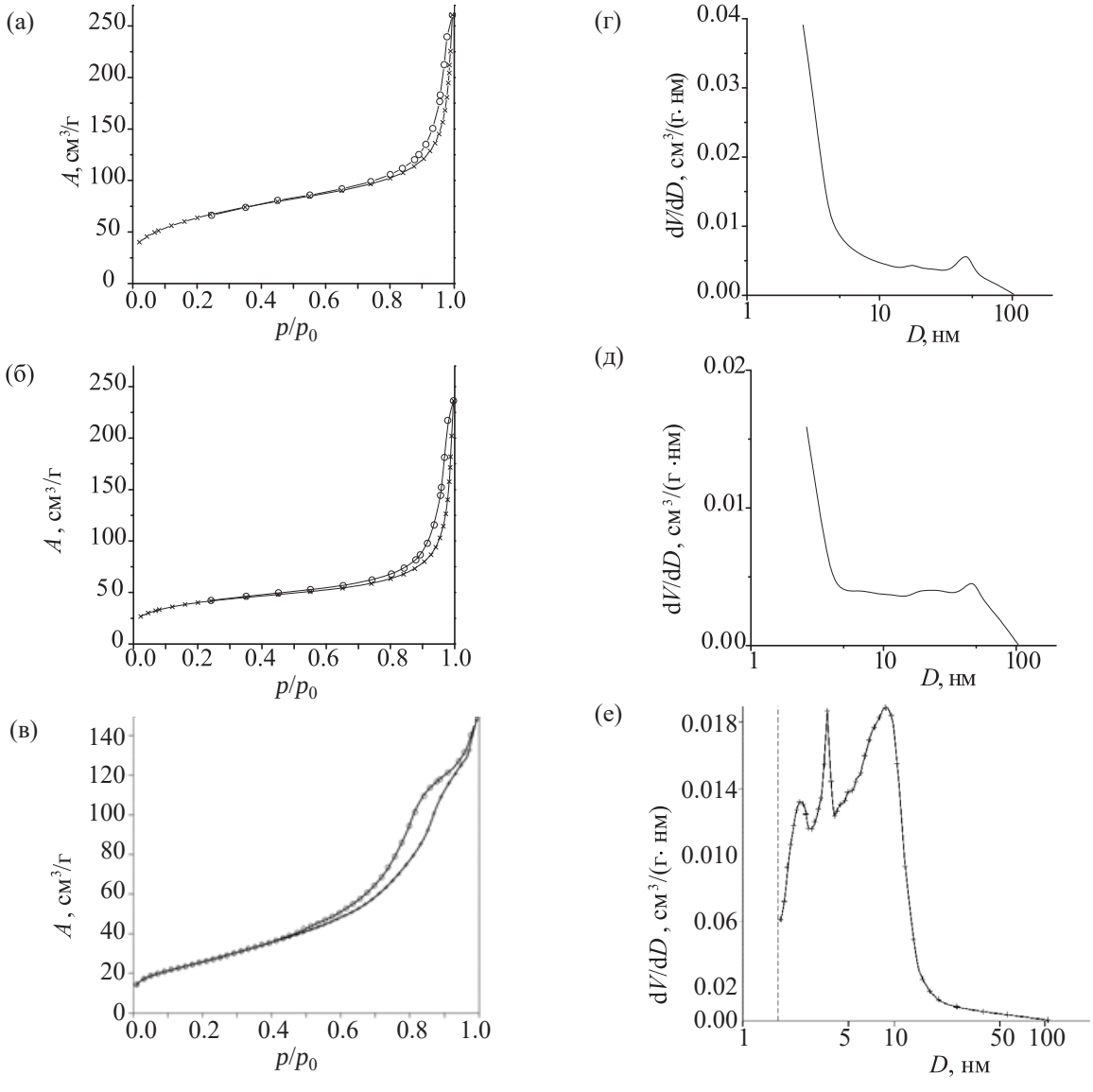


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а–в) и распределение пор по размерам (г–е) для образцов фосфатов TiCaMg-1 (а, г), TiCaMg-2 (б, д) и TiCaMg-3 (в, е). Крестики – адсорбция, кружки – десорбция.

представлена рефлексами магнийаммонийфосфата. После взаимодействия с титанил-ионами в составе продукта TiCaMg-2 также не обнаруживается образования новых кристаллических фаз фосфата титана, и исчезают рефлексы магнийаммонийфосфата. Рентгенограмма осажденного TiCaMg-3 представлена пиками кристаллических фосфатов $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ и $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Образование аморфных фосфатов титана при гетерогенном взаимодействии CaMg-1, CaMg-2 с титанил-ионами и последовательном осаждении подтверждают данные РФА продуктов, образующихся при термической обработке образцов TiCaMg-1, TiCaMg-2 и TiCaMg-3 при 850–1000°C. Дифрактограммы термически обработанных образцов содержат рефлексы фосфатных соединений кальция, магния, титана сложного состава, включая фосфаты кальция-магния, $CaTiPO_4$, $CaTi_4(PO_4)_6$, $(TiO)_2P_2O_7$, а на дифрактограмме образцов TiCaMg-1 и TiCaMg-2 обнаруживается также оксид титана [37, 38]. Данные элементного анализа (табл. 1), полученные методом ЭДРС, также подтверждают присутствие титана в составе полученных сорбентов TiCaMg-1, TiCaMg-2, TiCaMg-3 и предположение об аморфности формируемых фосфатов Ti–Ca–Mg.

Таблица 2. Текстурные характеристики образцов фосфатов TiCaMg-1, TiCaMg-2 и TiCaMg-3

Образец	Текстурные характеристики		
	$A_{БЭТ}$, м^2/г	V, см^3/г	D, нм
TiCaMg-1	232	0.371	6.7
TiCaMg-2	144	0.336	9.6
TiCaMg-3	95	0.410	10.2

Таблица 3. Коэффициенты распределения радионуклидов ^{137}Cs, ^{90}Sr и ^{60}Co

Образец	Коэффициент распределения K_d, мл/г		
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co
TiCaMg-1	1600	600	600
TiCaMg-2	900	4200	1400
TiCaMg-3	400 000	770 000	*

*Активность радионуклида ^{60}Co в растворе после контакта с сорбентом ниже предела обнаружения.

Изотермы адсорбции–десорбции азота, а также кривые распределения пор по размерам для синтезированных композиционных фосфатов представлены на рис. 2. Как видно из рассчитанных текстурных характеристик (табл. 2), синтезированные фосфаты Ti–Ca–Mg являются мезопористыми сорбентами с характерным для данного класса пористых тел изотермами типа IV по классификации IUPAC. Значения удельной поверхности составляют 95–232 м^2/г, удельный объем пор 0.336–0.410 см^3/г при их среднем диаметре 7–10 нм.

Природа исходного фосфата Ca–Mg и способ получения фосфатов Ti–Ca–Mg оказывают существенное влияние на их текстурные характеристики. Наибольшие изменения наблюдаются для образца TiCaMg-1, полученного путем гетерогенного взаимодействия CaMg-1 с водным раствором сульфата титанил-диаммония. Узкие петли гистерезиса при высоких относительны давлениях $p/p_0 > 0.45$ для TiCaMg-1 относятся к типу H1. При этом удельная поверхность TiCaMg-1 (232 м^2/г) и объем пор (0.371 см^3/г) увеличивается более чем на порядок по сравнению с исходными кислыми фосфатами кальция и магния – 11 м^2/г и 0.025 см^3/г соответственно [37], что может быть обусловлено образованием аморфных титансодержащих продуктов.

Изотермы адсорбции–десорбции азота для образца TiCaMg-2 имеют схожий вид с изотермой сорбента TiCaMg-1 и относятся к IV типу изотерм с капиллярно-конденсационным гистерезисом типа H1. Важно отметить, что при схожей структуре пор образец TiCaMg-2 по сравнению с TiCaMg-1 характеризуется значительно более низкой удельной поверхностью 144 м^2/г при сопоставимом объеме пор 0.336 см^3/г, что обусловлено различием в среднем диаметре пор 9.6 и 6.7 нм для TiCaMg-2 и TiCaMg-1 соответственно.

Как видно из табл. 2, образец TiCaMg-3, полученный методом последовательного осаждения титана, кальция и магния, превосходит фосфаты Ti–Ca–Mg, синтезированные гетерогенным способом, по суммарному объему пор (0.410 см^3/г) и значению среднего диаметра пор (10.2 нм), при этом уступая им по величине удельной поверхности (95 м^2/г). Это может быть обусловлено различием размеров первичных частиц фосфата титана, образующихся в растворе при осаждении, и частиц, образующихся на поверхности твердых фосфатов CaMg-1 и CaMg-2 при взаимодействии с раствором сульфата титанил-диаммония.

Данные РФА и низкотемпературной адсорбции–десорбции азота свидетельствуют о том, что синтезированные различными способами сорбенты Ti–Ca–Mg имеют различный химический и фазовый состав, а также пористую структуру. Установленные структурно-фазовые отличия оказывают влияние на сорбционные характеристики полученных образцов по отношению к Cs(I), Sr(II), Co(II) как при сорбции стабильных ионов металлов, так и радионуклидов ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{90}Sr.

Данные о влиянии способа получения на сорбционную емкость смешанных фосфатов Ti–Ca–Mg по отношению к стабильным ионам Cs^+, Sr^{2+} и Co^{2+} в водных растворах представлены на рис. 3. Образец TiCaMg-1 имеет минимальную емкость по ионам Cs^+ (q = 13 мг/г). Наиболее высокой емкостью к Cs^+ характеризуется образец TiCaMg-3 (q = 205 мг/г). Образец TiCaMg-2 занимает промежуточное положение по сродству к Cs^+ (35 мг/г). Более высокая емкость TiCaMg-3 по отношению к ионам Cs^+ может быть обусловлена несколькими факторами. Этот образец, согласно данным ЭДРС-анализа (табл. 1), содержит максимальное количество сорбционно-активных фосфатов, в то время как в

образцах TiCaMg-1 и TiCaMg-2 очевидна примесь нефосфатных соединений титана, в частности гидроксида, о чем свидетельствует высокое содержание титана при низком содержании фосфора. При этом, как нами ранее было показано, механизм поглощения цезия фосфатом титана ионообменный. Адсорбции наиболее крупных ионов Cs^+ образцом TiCaMg-3 способствует более крупный размер пор и их суммарный объем.

Иная зависимость эффективности сорбции от способа получения наблюдается для катионов Sr^{2+} и Co^{2+}, что может быть обусловлено различными механизмами сорбции, а также различными величинами атомных радиусов. Так, для образца TiCaMg-1 сорбционная емкость по ионам Sr^{2+}достигает 275 мг/г, что значительно превосходит данную характеристику для TiCaMg-2 (145 мг/г). Более высокая сорбционная активность образца TiCaMg-1 по отношению к стронцию может быть обусловлена наиболее высокой удельной поверхностью при сопоставимом объеме мезопор по сравнению с другими сорбентами, поскольку механизм сорбции стронция ионообменно-хемосорбционный, а размер пор для менее крупного по сравнению с цезием атома стронция не имеет решающего значения. Все образцы достаточно эффективно сорбируют стронций.

Аналогичные закономерности наблюдаются при сорбции ионов Co^{2+}. Наибольшую сорбционную емкость демонстрирует образец TiCaMg-2 – 141 мг/г. Аналогичные характеристики для TiCaMg-1 и TiCaMg-3 составляют 50 и 120 мг/г соответственно. Механизм связывания кобальта также ионообменно-хемосорбционный. В отличие от сорбентов TiCaMg-1 и TiCaMg-2, сорбент TiCaMg-3 содержит в своем составе наряду с аморфной фазой кристаллические кислые фосфаты кальция, магния и магнийаммонийфосфат, обладающие высокой сорбционной активностью по отношению к Sr^{2+}и Co^{2+} и сорбирующие эти ионы по хемосорбционному механизму. Таким образом, в зависимости от способа получения сорбента меняется соотношение компонентов композиционных материалов, селективных к различным ионам и определяющих итоговую величину сорбционной емкости. В результате сорбенты на основе фосфатов Ti–Ca–Mg по увеличению сорбционной емкости к ионам Cs^+, Sr^{2+}, Co^{2+} располагаются в различные ряды: TiCaMg-3 > TiCaMg-2 > TiCaMg-1; TiCaMg-1 > TiCaMg-3 > TiCaMg-2 и TiCaMg-2 > TiCaMg-3 > TiCaMg-1 соответственно.

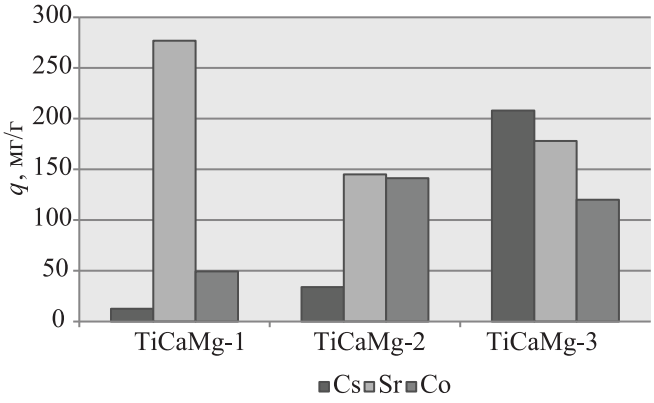


Рис. 3. Сорбционная емкость стабильных ионов Cs^+, Sr^{2+} и Co^{2+} для образцов фосфатов TiCaMg-1, TiCaMg-2 и TiCaMg-3.

Исследование сорбции радионуклидов ^{137}Cs, ^{60}Co и ^{90}Sr композитами, полученными различными способами, показало, что они характеризуются высокими коэффициентами распределения (10^3–10^5 $см^3/г$) (табл. 3). Сорбент TiCaMg-3, полученный методом последовательного осаждения фосфата титана и фосфата кальция-магния, превосходит по значению коэффициента распределения радионуклидов образцы, полученные методом гетерогенного взаимодействия фосфатов кальция-магния с сульфатом титанил-диаммония. Образец TiCaMg-3 характеризуется максимальными значения объема пор и их диаметра, что способствует доступности ионогенных групп сорбента для поглощаемых радионуклидов. Это является важным параметром с учетом предельно низкой их концентрации в растворе в отличие от стабильных ионов. Коэффициент распределения всех трех радионуклидов для этого сорбента имеет максимальные значения. При этом в зависимости от способа получения сорбенты имеют различное сродство к радионуклидам: TiCaMg-1 $^{137}Cs > {}^{60}Co \approx {}^{90}Sr$, TiCaMg-2 $^{90}Sr > {}^{60}Co > {}^{137}Cs$, TiCaMg-3 $^{60}Co > {}^{90}Sr > {}^{137}Cs$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что фосфаты Ti–Ca–Mg, полученные различными методами, существенно отличаются по фазовому и химическому составу, а также текстурным

свойствам. Как следствие, они существенно отличаются по сорбционной активности по отношению к ионам Cs(I), Sr(II), Co(II) как при использовании стабильных ионов металлов, так и радионуклидов ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{90}Sr. Образец TiCaMg-3, полученный методом последовательного осаждения из раствора, имеет наиболее высокие значения коэффициента распределения радионуклидов ^{137}Cs, ^{60}Co и ^{90}Sr (>10^5 см^3/г), характеризуется наибольшим объемом (0.410 см^3/г) и средним диаметром пор (10.2 нм), что обеспечивает лучшую доступность ионогенных групп и отсутствие диффузионных затруднений при обменных реакциях. Данный сорбент является перспективным материалом для изучения одностадийной сорбции радионуклидов ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{60}Co из водных и малосоленых растворов, а также в процессах очистки низкоактивных ЖРО. Заслуживает дальнейшего внимания и возможность использования этих сорбентов не только для сорбции, но и для последующего захоронения, поскольку при термической обработке гидратированных фосфатов образуются высокоустойчивые безводные фосфаты, характеризующиеся прочной связью с сорбированными ионами и обладающие высокой термической и радиационной устойчивостью.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант Х18Р-026) и РФФИ (грант N18-53-00003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hossain F.* // J. Environ. Radioact. 2020. Vol. 225. 106423.
2. *Wang L., Liang T.* // J. Adv. Ceram. 2012. Vol. 1, N 3. P. 194.
3. *Kumar P., Kumar B., Singh D.* // Hazardous Waste Management: An Overview of Advanced and Cost-Effective Solutions / Eds D. Yadav, P. Singh, P. Kumar, D. Vallero. Elsevier, 2022. P. 289–301.
4. *Abdel Rahman R.O., El Kamash A.M., Ali H.F., Hong Y.T.* // Int. J. Environ. Eng. Sci. 2011. Vol. 2, N 1. P. 1.
5. *Yasunari T.J., Stohl A., Hayano R.S., Burkhart J.F., Eckhardt S., Yasunari T.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2011. Vol. 108, N 49. P. 19530.
6. *Mertz J.L., Fard Z.H., Malliakas C.D., Manos M.J., Kanatzidis M.G.* // Chem. Mater. 2013. Vol. 25, N 10. P. 2116.
7. *Aguila B., Banerjee D., Nie Z., Shin Y., Ma S., Thallapally P.K.* // Chem. Commun. 2016. Vol. 52, N 35. P. 5940.
8. *Ojovan M.I., LeeW.E., Kalmykov S.N.* An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. Elsevier, 2019. P. 119–143.
9. *Mahmoud M.R., Othman S.H.* // Radiochim. Acta. 2018. Vol. 106, N 6. P. 465.
10. *Narbutt J., Bilewicz A., Bartoś B.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1994. Vol. 183. P. 27.
11. *Милютин В.В, Некрасова Н.А., Каптаков В.О.* // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 30. (Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kaptakova V.O. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 1. P. 30.)
12. *Chon K., Kim S.J., Moon J., Cho J.* // Water Res. 2012. Vol. 46, N 6. P. 1803.
13. *Vellingiri K., Kim K.-H., Pournara A., Deep A.* // Prog. Mater. Sci. 2018. Vol. 94. P. 1.
14. *Alby D., Charnay C., Heran M., Prelot B., Zajac J.* // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 344. P. 511.
15. *Jiménez-Reyes M., Almazán-Sánchez P.T., Solache-Ríos M.* // J. Environ. Radioact. 2021. Vol. 233. 106610.
16. *Ma J., Wang C., Xi W., Zhao Q., Wang S., Qiu M., Wang J., Wang X.* // ACS ES&T Eng. 2021. Vol. 1, N 4. P. 685.
17. *Gu P., Zhang S., Li X., Wang X., Wen T., Jehan R., Alsaedi A., Hayat T., Wang X.* // Environ. Pollut. 2018. Vol. 240. P. 493.
18. *Oleksiienko O., Wolkersdorfer Ch., Sillanpää M.* // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 317. P. 570.
19. *Hafsteinsdottir E.G., Camenzuli D., Rocavert A.L., Walworth J., Gore D.B.* // Appl. Geochem. 2015. Vol. 59. P. 47.
20. *Ibrahim M., Labaki M., Giraudon J.-M., Lamonier J.-F.* // J. Hazard. Mater. 2020. Vol. 383. 121139.
21. *Balasooriya I.L., Chen J., Korale Gedara S.M., Han Y., Wickramaratne M.N.* // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. 2324.
22. *Rigali M.J., Brady P.V., Moore R.C.* // Am. Mineral. 2016. Vol. 101. P. 2611.
23. *Lin R., Ding Y.* // Materials. 2013. Vol. 6. P. 217.
24. *Shahadat M., Teng T.T., Rafatullah M., Arshad M.* // Colloids Surf. B. 2015. Vol. 126. P. 121.
25. *Amghouz Z., García J.R., Adawy A.* // Eng. 2022. Vol. 3, N 1. P. 161.

26. *Petersen H., Stegmann N., Fischer M., Zibrowius B., Radev I., Philippi W., Schmidt W., Weidenthaler C.* // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61, N 5. P. 2379.
27. *Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 641. (Yaroslavtsev A.B. // Russ. Chem. Rev. 1997. Vol. 66, N 7. P. 579).
28. *Claverie M., Garcia J., Prevost T., Brendlé J., Limousy L.* // Materials. 2019. Vol. 12. 1399.
29. *Abegunde S.M., Idowu K.S., Adejuwon O.M., Adeyemi-Adejolu T.* // Resour. Environ. Sustain. 2020. Vol. 1. 100001.
30. *Kaushal S., Mittal S.K., Singh P.* // Orient. J. Chem. 2017. Vol. 33, N 4. P. 1726.
31. *Metwally S.S., Ahmed I.M., Rizk H.E.* // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 709. P. 438.
32. *Thakkar R., Chudasama U.* // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 172. P. 129.
33. *Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П.* // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 2. С. 140. (Ivanenko V.I., Korneikov R.I., Lokshin E.P. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58. No. 2. P. 159).
34. *Kitikova N.V., Ivanets A.I., Shashkova I.L., Radkevich A.V., Shemet L.V., Kul'bitskaya L.V., Sillanpää M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 314. P. 2437.
35. *Ivanets A., Kitikova N., Shashkova I., Radkevich A., Shemet L., Sillanpää M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 318. P. 2341.
36. *Маслова М.В., Иваненко В.И., Герасимова Л.Г., Вилкова Н.Л.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55, № 5. С. 479. (Maslova M.V., Ivanenko V.I., Gerasimova L.G., Vilkova N.L. // Prot. Met. Phys. Chem. 2019. Vol. 55, N 5. P. 833).
37. *Ivanets A.I., Shashkova I.L., Kitikova N.V., Maslova M.V., Mudruk N.V.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2019. Vol. 104. P. 151.

РАДИОХИМИЯ, 2023, том 65, № 1, с. 70–82

УДК 544.58:544.344:544.723

СТАТИКА И КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ La(III), Ce(III), U(VI) НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ КОМПОЗИТОМ Al_2O_3||C

© 2023 г. Е. В. Поляков*, И. В. Волков, В. Н. Красильников, А. А. Иошин

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
**e-mail: polyakov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 25.07.2022, после доработки 19.10.2022, принята к публикации 26.10.2022

Исследованы сорбционные свойства нового композита Al_2O_3||C. Особенностью его макроскопической морфологии и структуры является сформированное в инертной атмосфере аморфное состояние оксида алюминия в химическом контакте с поверхностью графеноподобного углерода. Это определяет высокую химическую активность в водной среде композита на основе оксида алюминия (ОАК), сравнимую с активностью α-Al_2O_3 или гиббсита $Al(OH)_3$. Сорбционные свойства полученного композита по отношению к ионам La(III), Ce(III), U(VI) описаны в рамках модели поверхностного комплексообразования. Совпадение вычисленных из сорбционного эксперимента и литературных данных по величинам первой константы гидролиза катионов La(III), Ce(III), U(VI) доказывает адекватность выбранной сорбционной модели. Из модельного описания следует, что сорбционная активность композита вызвана более высокой константой (K_{1a}) кислотной диссоциации $-OH^+_{2\,surf}$-групп (pK_{1a} = 3.9) поверхности аморфного ОАК и сортовыми коэффициентами распределения отдельных гидроксокомплексов исследованных катионов. Сорбция ионов композитом в растворе гуминовых кислот (ГК) полностью определяется параллельно протекающей реакцией конкурентной сорбции протонированных анионов ГК поверхностью аморфного ОАК в диапазоне концентрации ГК 10–200 мг/л. Al_2O_3||C является эффективным сорбентом микроколичеств La(III), Ce(III), U(VI), их химических аналогов, а также гуминовой кислоты в природных и технологических растворах с низким солевым фоном.

Ключевые слова: Al_2O_3||C, композит, Al(III) оксиды, ионы La(III), Ce(III), U(VI), сорбция, статика, кинетика, гуминовые кислоты.

DOI: 10.31857/S0033831123010100, **EDN:** OHQPIA

ВВЕДЕНИЕ

Наличие тяжелых металлов и радионуклидов в загрязненных водах является экологической проблемой в связи с их высокой и долгосрочной токсичностью. Примеси радиоактивных элементов в промышленных сточных водах наносят непоправимый ущерб почве, растениям и животным. Для решения этой проблемы привлекают новые и все более совершенные методы очистки сточных вод, что требует дополнительных финансовых затрат. Сорбционные методы являются наиболее удобными при удалении тяжелых металлов и радионуклидов из водных сред. Они применимы в широком диапазоне кислотности и при достаточно низких концентрациях элементов-загрязнителей. Обзор литературных данных по свойствам полученных в последнее десятилетие неорганических наноматериалов показывает стремление к созданию экономичных и экологически приемлемых материалов для удаления ионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных объектов природной среды с высоким коэффициентом распределения. Это наноматериалы и композиты из оксидов железа, марганца, цинка, титана в виде частиц разной формы, углеродные наноструктуры с сильно развитой поверхностью, оксидно-углеродные нанокомпозиты, а также полимерные органические наноадсорбенты. Отмечен интерес к использованию композитных сорбентов, полученных обработкой наночастиц диоксида титана растворами гуминовых кислот в целях увеличения разнообразия функциональных групп на его

поверхности. В качестве существенного недостатка нанодисперсных сорбентов авторы работы [1] выделяют нестабильность таких материалов, их стремление к агрегированию, коагуляции с потерей преимуществ по удельной поверхности и активности. Применение наночастиц в качестве фильтрующей среды ставит очень высокие требования к аппаратурно-технологическому оформлению сорбционного процесса как в статике, так и при динамическом режиме сорбции. Поэтому развитие неорганических сорбционных приложений всегда связывают с созданием гранулированных материалов, которое позволяет сочетать сорбционную специфичность с улучшенными гидродинамическими и диффузионными характеристиками материалов [2]. Несмотря на интенсивный поиск новых сорбционных материалов, основные тенденции в развитии неорганических сорбентов говорят о существовании устойчивого научного и технологического интереса к четырем основным группам адсорбционных материалов. Среди них активированный уголь, цеолиты, силикагели и оксид алюминия [3]. Оксид/гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами, что позволяет применять его для выделения из растворов как катионов, так и анионов. Высокие значения удельной поверхности и сродства к ионам As(III/V), P(V), Se(IV/VI), F^-, U(VI), низкая цена и простота применения делает оксид алюминия одним из привлекательных сорбентов в своем классе для выделения вредных элементов из воды [4], а также иммобилизации делящихся материалов для последующей долговременной выдержки [5]. В обзоре [6] изложены результаты исследования сорбентов на основе нанодисперсных форм оксида алюминия, оценен потенциал и перспективы их использования для очистки воды от различных загрязнителей, приведена информация о составе, условиях синтеза сорбентов и механизмах сорбции большой группы катионов и анионов. Причем авторы работы [6] акцентируют внимание на отсутствии в настоящее время обобщающих представлений о реакционной способности существующих наноразмерных форм оксида алюминия. Свежие примеры применения и исследования нанодисперсного оксида алюминия в качестве сорбента можно найти в работах [7–10]. Активированный уголь, известный как универсальный адсорбент газов [11], по настоящее время используют в качестве структурного мотива ряда нанодисперсных сорбентов для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов: Cr(VI), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Eu(III), Cm(III), U(VI) и др. [12–17]. С появлением технологически доступных способов синтеза ультрадисперсных графеноподобных форм углерода возникло стремление объединить положительные свойства оксида алюминия и углерода в одном материале условного состава $Al_2O_3||C$ [18–20]. В сравнении с нанодисперсным оксидом алюминия оксидно-углеродные нанокомпозиты могут иметь микронные размеры зерна и лучшие фильтрационные характеристики при сохранении сорбционной активность к ионам токсичных и радиоактивных элементов в водных растворах. Вместе с тем, синтез таких материалов обычно представляет собой длительный многостадийный процесс, неблагоприятный для крупномасштабного производства. В работах [21, 22] нами представлен новый способ синтеза композитного материалов $Al_2O_3||C$, преимуществами которого являются технологическая простота, экономичность и возможность масштабирования. Сорбционные характеристики таких нанокомпозитов по отношению к ионам лантанидов и актинидов показали существенные преимущества в сравнении с ранее синтезированными оксидными и углеродными сорбентами [18–20].

Описание механизмов сорбции гидратированных оксидов/гидроксидов алюминия на молекулярном уровне основано на представлениях о поверхностной протолитической диссоциации связанных с металл-оксидной решеткой молекул воды и совместном участии двух фундаментальных механизмов в межфазном распределение сорбируемых ионов: гетерогенного ионообменного взаимодействия и поверхностного комплексообразования ол-, оксо-, гидроксо- и гидроксониевых групп с отдельными ионно-молекулярными формами сорбата [23–30]. Адсорбционное поведение оксидов/гидроксидов алюминия носит сложный характер, зависит от поверхностных характеристик адсорбента, состава и ионной силы электролита, а также физико-химических форм состояния сорбируемых ионов [31]. Применение экспериментальных методов сорбции совместно с термодинамическим и квантово-химическим моделированием взаимодействий катионов сорбата с гидроксилированной поверхностью оксида алюминия позволило детализировать информацию о равновесных механизмах сорбции отдельных

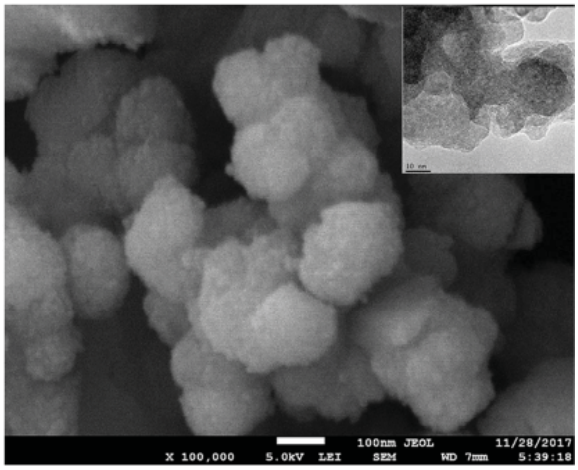


Рис. 1. СЭМ-изображение морфологии образца композита Al_2O_3||C, синтезированного нагреванием прекурсора в атмосфере гелия при 700°C. На вставке показан фрагмент ПЭМ-изображения наночастиц композита, цена деления 10 нм.

химических форм катионов поверхностью Al_2O_3 и вероятных способах координации сорбированных гидратированных катионов с гидроксильным окружением поверхности оксигидратной матрицы. Расчетными методами показано, что с энергетической точки зрения более вероятна адсорбция внутрисферных комплексов катионов в сравнении с внешнесферными. Установлено изменение кратности связи катион–кислород в присутствии катионов-конкурентов, степень их воздействия на состав сорбционных комплексов Eu(III), Cm(III) [32–36]. В отличие от индивидуальных оксидных и углеродных фаз, сведения о механизмах проявления сорбционной активности композитов Al_2O_3||C немногочисленны и касаются лишь композитов с углеродом в форме окисленного графена и углеродных нанотрубок [19, 37, 38]. Поскольку именно композиты обладают повышенной сорбционной активностью, представляло интерес установить элементы механизма, которые могут являться причинами повышения химической активности синтезированных нами оксидно-углеродных сорбентов [22].

Целью исследования являлось получение экспериментальных данных, характеризующих статику и кинетику сорбционного поведения оксидно-углеродного сорбента Al_2O_3||C по отношению к катионам Ce(III) и La(III), U(VI) и установление с их помощью элементов механизма сорбции катионов поверхностными функциональными группами композита. Дополнительный практический интерес представляла оценки влияния гуминовых кислот, как возможных естественных примесей в очищаемой воде, на механизм и равновесные характеристики сорбции выбранных лантаноидов и актиноидов нано-композитом Al_2O_3||C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сорбента. Синтез композита Al_2O_3||C проводили термическим разложением прекурсора, который получали термообработкой раствора нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в этиленгликоле [21, 22]. Образовавшийся гомогенный раствор нагревали при 120°C до образования объемной вязкой массы и далее белого порошка (прекурсора). Композит общего состава Al_2O_3||C получали нагревом прекурсора в атмосфере гелия при 700°C в течение 1 ч. Согласно данным элементного и термогравиметрического анализа, полученный композит содержит 23.6 мас% свободного углерода. Анализ порошка композита Al_2O_3||C методом сканирующей электронной микроскопии показал, что он состоит из сферических агрегатов с размером 100–150 нм (рис. 1). По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, эти агрегаты собраны из однородных частиц без выраженных границ раздела фаз (рис. 1, вставка).

Сорбционные эксперименты. Статику и кинетику сорбции ионов La(III), Ce(III), U(VI) проводили с образцами рентгеноаморфного композита, нагретого в атмосфере гелия до 700°C в течение 1 ч. Подготовленный таким образом материал имел удельную поверхность (по данным адсорбции азота) 90.0 $м^2/г$. Сорбционную активность синтезированного материала исследовали методом ограниченного объема по отношению к ионам Ce(III), La(III), U(VI), химические свойства которых позволяли имитировать условия выделения микроколичеств ионов актиноидов в радиоактивных технологических и природных растворах низкой активности. Рабочие растворы готовили из реактивов квалификации ос.ч. $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $LaCl_3 \cdot 7H_2O$, $CeCl_3 \cdot 6H_2O$, использовали аналитически чистую азотную кислоту. Деионизированную воду получали на установке Millipore Simplicity. Электролитом служил раствор 0.01 M аналитически чистого NaCl. Исходные концентрации La(III) и Ce(III) составля-

ли 0.015 ммоль/л, U(VI) – 0.001 ммоль/л. Растворы с сорбентом Al_2O_3||C массой 50 мг выдерживали в пробирках из полиэтилена высокого давления емкостью 75 мл в течение заданного времени при периодическом перемешивании. Кинетику сорбции исследовали в пробирках с одинаковым составом раствора и концентрацией сорбента. Через заданные промежутки времени сорбент и электролит разделяли фильтрацией, осадок на беззольных фильтрах с сорбентом высушивали, сжигали в муфельной печи на воздухе, остатки растворяли в 0.1 M HNO_3. Затем измеряли содержание исследуемого катиона в фильтратах и в полученных от растворения сорбента растворах. Третью серию растворов получали после десорбции катионов сорбата со стенок пробирок 5 M HCl. Эта серия характеризовала возможный побочный процесс сорбции катиона стенками пробирки. Таким образом, контролировали баланс массы определяемого катиона в каждой серии экспериментов. Статика сорбции отличалась от кинетических экспериментов тем, что каждый раствор в серии выдерживали 4–5 сут при перемешивании в закрытых пробирках, исключавших испарение электролита. Далее сорбент отделяли с помощью бумажного фильтра и промывали дистиллированной водой. Температуру растворов поддерживали на уровне 23°C с помощью термостата. Беззольные фильтры с сорбентом высушивали, сжигали в муфельной печи на воздухе, остатки растворяли в 0.1 M HNO_3. Возможные потери микроэлементов контролировали в смывах со стенок полиэтиленовых пробирок раствором 5 M HCl. В полученных растворах, а также в фильтратах измеряли концентрацию (X, мг/л) La(III), Ce(III) и U(VI) с помощью масс-спектрометра Elan 9000 (Perkin Elmer). Концентрацию Al(III) в растворах (C, мг/л) измеряли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (Optima 8000, Perkin Elmer). Полученные модельные изотермы сорбции микроэлементов анализировали как функцию pH, концентрации сорбента (отношения массы сорбента к объему раствора) и концентрации гуминовых кислот (ГК) в растворе. ГК готовили путем растворения навески реактива (Sigma-Aldrich [39]) в щелочном растворе фонового электролита с последующей нейтрализацией гомогенного раствора до заданного значения pH. Для корректного описания сорбционных равновесий мы предварительно установили из кинетических экспериментов время, необходимое для достижения эмпирического равновесия и параметры формальной кинетики растворения композита Al_2O_3||C (рис. 2, 3).

Термодинамическое моделирование. Экспериментальные данные в виде зависимости общего коэффициента распределения (K_d) катиона от показателей состава раствора сравнивали с результатами термодинамического моделирования (программа HSC Chemistry v. 8, MathCad v.15) растворимости отдельных фаз Al_2O_3–$Al(OH)_3$–AlOOH, полей преобладания отдельных комплексных ионов в координатах C/C_0–pH с учетом табулированных термодинамических данных, рис. 4 [40, 41]. Сорбционные равновесия с участием композита зависят от химической устойчивости составляющих его фаз оксидов/гидроксидов Al(III). Чтобы установить закон распределения, сорбционное сродство и емкость композита Al_2O_3||C к отдельным ионам La(III), Ce(III) и U(VI), были получены изотермы сорбции в области pH, в которой растворимостью композита можно пренебречь ($C/C_0 \approx 0$), рис. 4, 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из сравнения экспериментальной растворимости композита по ионам Al(III) с термодинамической растворимостью известных фаз оксидов и гидроксидов алюминия видно, что растворимость исследуемого рентгеноаморфного композита по ионам Al(III) наиболее близка к α-Al_2O_3 и аморфному $Al(OH)_3$ (рис. 4). Это не противоречит полученным ранее данным КР-спектроскопии композита [21]. Особенности кинетики сорбции микроэлементов композитом в условиях химической растворимости оксида алюминия (рис. 2) показывают, что процесс установления равновесия в растворе протекает в две стадии. На первой стадии (отмечено замкнутой линией на рис. 2, время контакта – менее 1500 мин) растворение оксида сопровождается сильным изменением pH раствора из-за перехода в раствор ионов Al(III) и некоторой десорбции первоначально сорбированных ионов La(III), Ce(III). На второй стадии (время контакта – более 1500 мин) растворение прекращается, устанавливается постоянное значение pH (5.5–5.9) и скорость переноса ионов La(III), Ce(III), U(VI) в композит следует закону формаль-

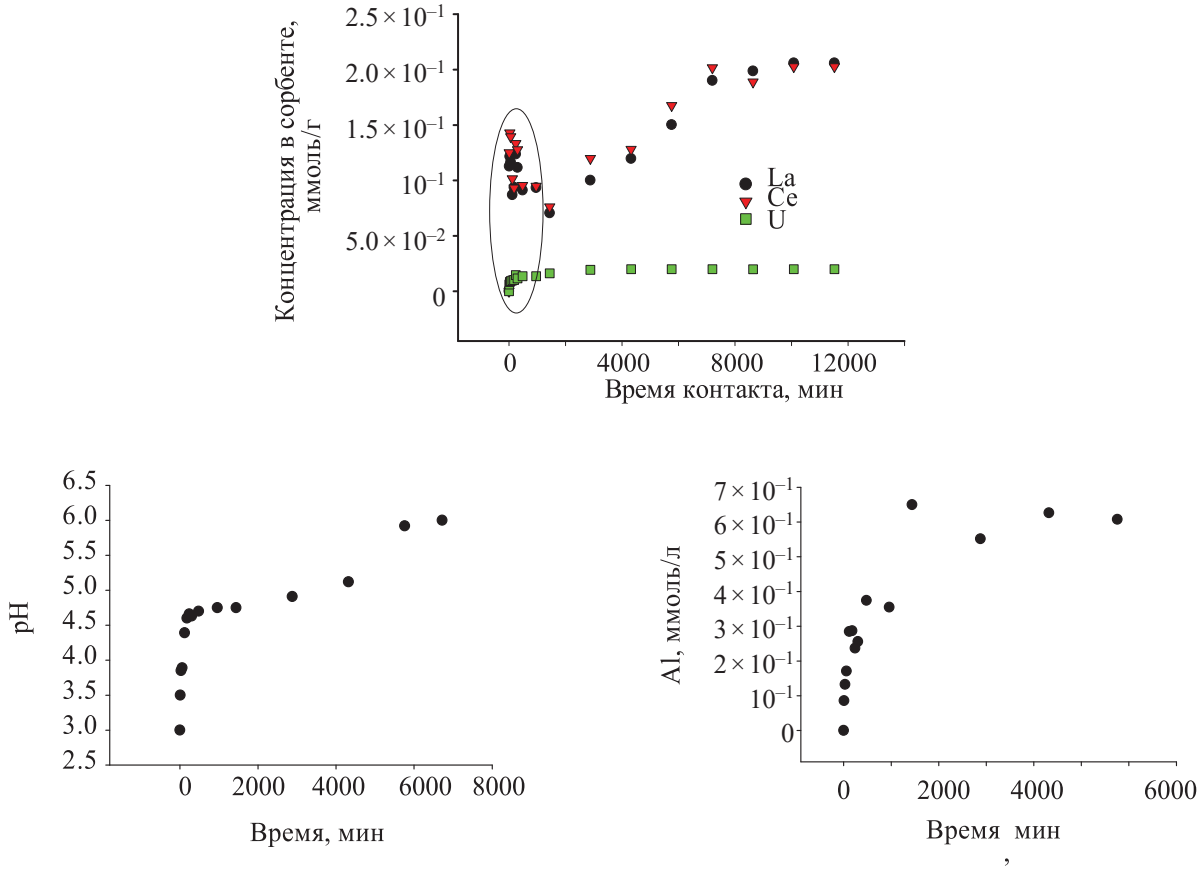


Рис. 2. Зависимость сорбции La(III), Ce(III), U(VI) из раствора $NaNO_3$ композитом Al_2O_3||C от времени контакта фаз. Для сравнения приведено изменение кислотности и концентрации Al(III) в растворе в процессе сорбции (pH 3–6). Масса сорбента 50 мг, объем раствора 60 мл, T = 23°C. Выделена область концентрации, связанная с частичным растворением сорбента в начальный момент времени.

ной кинетики необратимой реакции 1-го порядка по ионам сорбата, рис. 3. Найденные для ионов La(III), Ce(III) коэффициенты скорости сорбции почти на порядок ниже скорости накопления ионов U(VI) в композите и скорости выделения ионов Al(III) в раствор за счет растворения оксидного компонента композита. Полученные данные были использованы для учета ограниченной растворимости композита, т.е. изменения его массы в равновесном растворе, при интерпретации данных по кинетике и равновесной статике сорбции катионов в области pH < 6.

Стадийный характер сорбции проявляется в форме изотерм $S([m])$, ($S = 1 - X/X_0$), где X, X_0 – равновесная и начальная концентрации (моль/л) сорбируемого катиона, в условиях переменного отношения массы композита к объему раствора $[m]$. Экспериментальные изотермы $[S/(1-S)]$–$[m]$ имеют нелинейный характер (рис. 6). Появление перегиба на изотермах этого типа связывают с отсутствием кинетического равновесия между отдельными химическими формами катиона сорбата в процессе установления общего сорбционного равновесия [25]. Кинетический анализ такого механизма при наличии различных независимых маршрутов переноса микрокомпонента из раствора в сорбент показал [42], что перегибы на изотермах статики и кинетики сорбции вызваны установлением квазистационарного состояния в таких системах за счет сочетания быстрых и медленных химических реакций по отдельным сорбционным маршрутам. Причиной появления квазистационарного состояния в процессе сорбции может быть также изменение pH раствора в результате ограниченного по времени химического или коллоидно-химического растворения сорбента (оксида алюминия), а также замедленное восстановление концентрации сорбционных комплексов при обновлении поверхности сорбента [43]. Изменение pH действительно наблю-

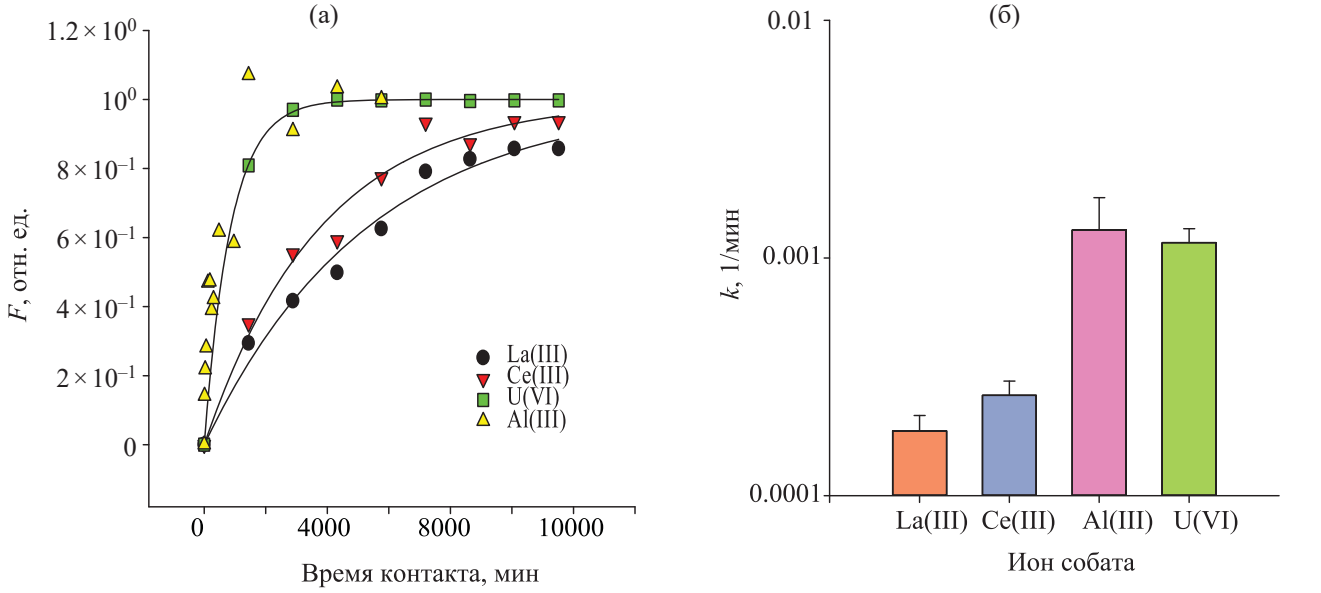


Рис. 3. (а) – сорбция катионов в координатах реакции псевдо-первого порядка (F – степень превращения при времени контакта $t > 1500$ мин, линии – результат аппроксимации); (б) – коэффициент k, характеризующий скорость сорбции La(III), Ce(III), U(VI) или растворения композита Al_2O_3||C [по ионам Al(III)] в сопоставимых условиях статики сорбции. Масса сорбента 50 мг, объем раствора 60 мл. Начальная концентрация компонентов (моль/л): La(III), Ce(III) 1.5×10^{-5}, U(VI) 1.0×10^{-6}, Al(III) 1.20×10^{-3}; pH 5.5–6.0; $T = 23$°C.

дается в процессе сорбции в исследуемой системе (рис. 6, а). Чтобы учесть связанное с ним изменением массы сорбента при построении зависимости общего коэффициента распределения (K_d), сорбционной емкости композита (E, ммоль/г) от [m] и других параметров состава раствора и сорбента, мы использовали эмпирическую зависимость (C/C_0–pH), где C, C_0 – текущая и равновесная концентрации ионов Al(III) в растворе (мг/л), рис. 4. Вычисление истинного равновесного отношения массы композита (m*) к объему раствора (v), [m]* = m*/v = [m] (1 – C/C_0), проводили с использованием экспериментально найденной кривой растворимости C/C_0–pH. Полученные с учетом растворимости композита изотермы сорбции (рис. 6, б) показывают, что в выбранном диапазоне [m]* и pH межфазное распределение каждого из катионов подчиняется закону Генри, K_d не зависит от [m]*, и форма изотерм соответствует модели Ленгмюра для энергетически однородного сорбента (рис. 5). Различие в начальной концентрации La(III), Ce(III) и U(VI) объясняет некоторый рост K_d при уменьшении массы сорбента в диапазоне [m]* $< 10^{-4}$ г/мл (рис. 6). Для более детального описания сорбционных равновесий в системах композит Al_2O_3||C–катионы La(III), Ce(III), U(VI) мы использовали область концентраций микроэлементов (рис. 5), для которой выполнялся закон Генри ($X \le 1.5 \times 10^{-5}$ моль/л).

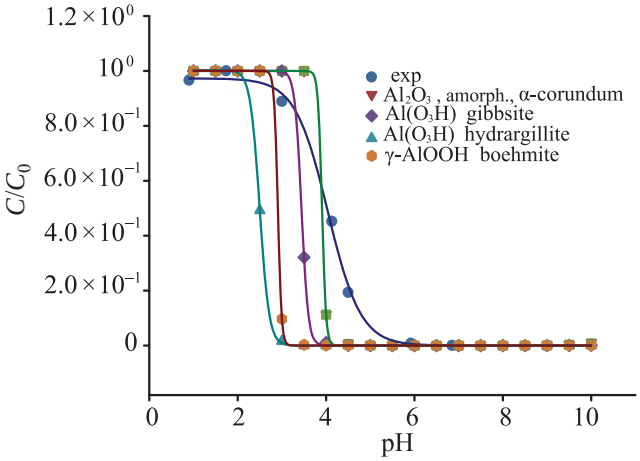


Рис. 4. Диаграмма растворимости оксидов и гидроксидов Al(III) в условиях сорбционного эксперимента, по данным термодинамического моделирования. Точки – данные эксперимента; C, C_0 – текущая и максимальная равновесные концентрации ионов Al(II) в растворе (мг/л), масса композита Al_2O_3||C m = 50 мг, объем раствора v = 60 мл, $T = 23$°C [40, 41].

Непосредственную информацию о химическом характере взаимодействия ионов La(III), Ce(III) и U(VI) с сорбционными центрами композита Al_2O_3||C содержат данные о влиянии pH на K_d катионов в растворе. Композит состоит из двух сорбционно-активных фаз [17, 44]. Одна из них – нанодисперсный гидратированный оксид α-Al_2O_3

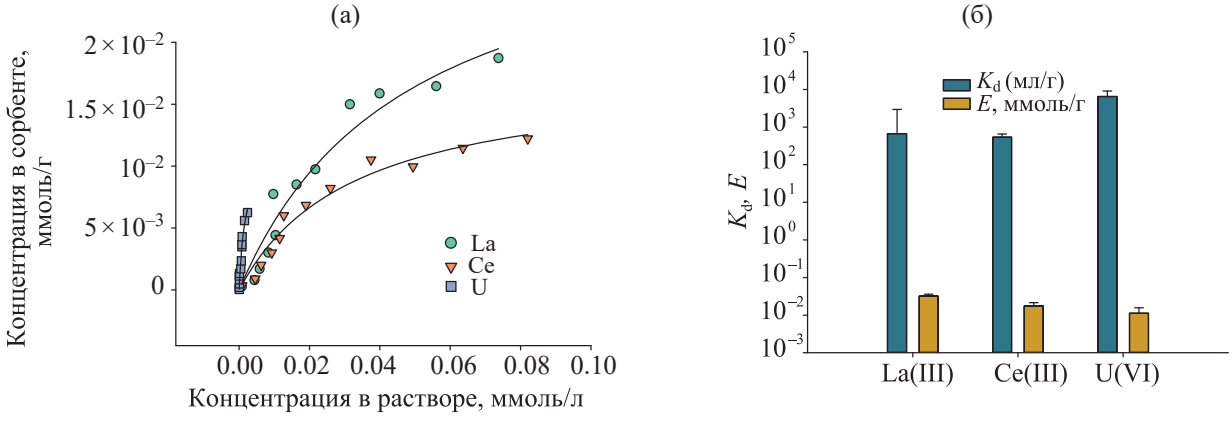


Рис. 5. (а) – изотермы сорбции La(III), Ce(III), U(VI) композитом Al_2O_3||C, электролит 0.01 M NaCl, pH 5.0–5.5, T = 23°C. Параметры изотермы Ленгмюра сорбции ионов La(III), Ce(III), U(VI) композитом Al_2O_3||C при pH 5.5–5.9, T = 23°C. (б) – K_d, E – коэффициент распределения и сорбционная емкость композита. Пояснения в тексте.

и/или аморфный $Al(OH)_3$, другая – аморфный графеноподобный углерод. Согласно диаграмме растворимости композита (рис. 4), графеноподобный углерод проявляет свои индивидуальные свойства при pH < 3, где гидроксид алюминия неустойчив и полностью растворяется. На рис. 7 в качестве примера показано изменение состава разносорбирующихся ионов La(III), определяющее форму изотермы K_d–pH сорбции La(III) композитом. Видно, что в области pH < 4 в растворе преобладают ионы La^{3+} и $La(OH)^{2+}$ и характерный для их взаимодействия с композитом K_d ~$10^{1.5}$ мл/г не зависит от pH. Наблюдаемое поведение характерно для аморфного углерода и родственных графеноподобных углеродных материалов, поверхность которых при pH < 4 имеет положительный заряд, одноименный с зарядом сорбируемых катионов [45, 46].

Примеры изотерм сорбции ионов La(III), Ce(III), U(VI) композитом Al_2O_3||C в зависимости от pH приведены на рис. 7 и 8. Изотермы в логарифмических координатах представляют собой сигмаобразные кривые, переход которых из области низких K_d в область насыщения расположен в диапазоне pH 5–8, включающем область точки нулевого заряда α-Al_2O_3 [28, 31, 36]. Отметим, что для чистых оксидных фаз область постоянного K_d при pH < 4 отсутствует, поскольку в ней фаза α-Al_2O_3/аморфный $Al(OH)_3$ термодинамически неустойчива (рис. 4).

Анализ полученных изотерм мы выполнили, используя представления о поверхностном комплексообразовании ионов сорбата с одной или

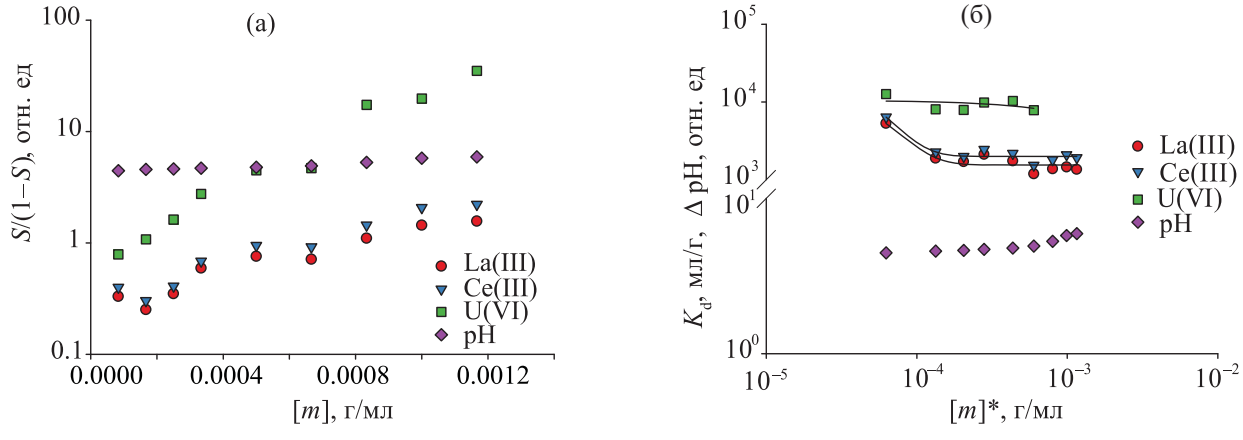


Рис. 6. (а) – изотермы сорбции (S) микроэлементов композитом Al_2O_3||C в зависимости от [m] без учета изменения массы m сорбента ([m] = m/v) вследствие его частичного растворения и изменения pH. (б) – изменение K_d сорбции ионов La(III), Ce(III), U(VI) в зависимости от действительного отношения массы m* композита к объему раствора (v), [m]* = m*/v. pH 4.5–5.9, T = 23°C.

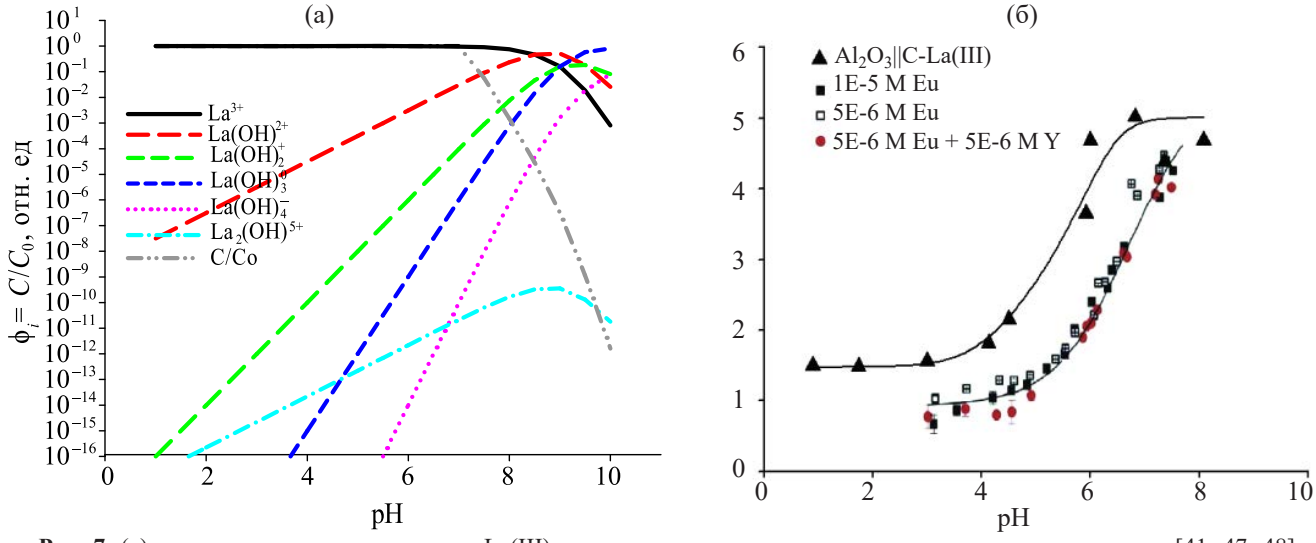


Рис. 7. (а) – диаграмма состояния ионов La(III) в растворе, построенная по термодинамическим данным [41, 47, 48]. (б) – изотермы сорбции микроколичеств ионов La(III) композитом Al_2O_3||C. Отношение массы к объему [m] = 0.93 мг/мл, концентрация NaCl 0.01 M, T = 23°C. Время сорбции 4 сут. Линия – результат применения модели (3): сорбируются частицы M^{3+}, $M(OH)^{2+}$ и $M(OH)_2^+$. Для сравнения приведены изотермы [36] сорбции Eu(III), Y(III) осадком α-Al_2O_3, [m] = 5 мг/мл.

двумя типами OH-групп поверхностных молекул воды оксида алюминия [29, 30]. Зависимость поверхностного заряда от pH единообразна для всех кристаллических форм оксида алюминия: в кислой области ниже pH изоэлектрической точки (α-Al_2O_3 8.4–9.4, γ-Al_2O_3 7.8–9.7 [31, 47]) происходит адсорбция протонов, частичная анионная компенсация поверхностного заряда и параллельно протекает частичное растворение поверхности оксида алюминия. Интерпретация электронного состояния поверхностных атомов гидратированного оксида γ-Al_2O_3, выполненная методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), показывает [38], что присутствие в спектрах O1s кислорода широкой линии, состоящей из пиков при 532.2, 531.6 и 530.7 эВ, можно приписать к состоянию кислорода связей Al–O^-, Al–OH^0 и Al–OH_2^+ молекул химически сорбированной воды [38]. Считается, что химическое взаимодействие гидроксилированной поверхности оксида алюминия (плоскости 100,

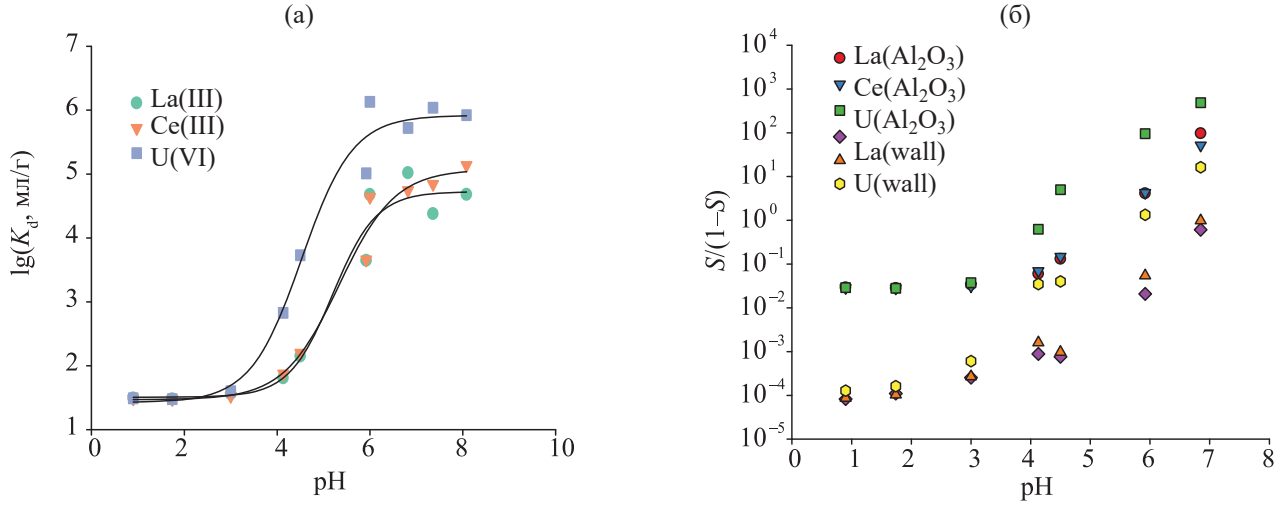


Рис. 8. (а) – зависимость K_d La(III), Ce(III), U(VI) от pH при сорбции композитом Al_2O_3||C. Объем раствора 75 мл, масса сорбента 70 мг, NaCl 0.01 M, T = 23°C. Время сорбции 4 сут. Линии – результат моделирования сорбции по механизму поверхностного комплексообразования с участием ионных частиц растворе $M^{(z)}$, $M(OH)^{(z-1)}$ и $M(OH)_2^{(z-2)}$, M = La(III), Ce(III), U(VI). При вычислении K_d учитывали зависимость растворимости оксида алюминия от pH. (б) – оценка влияния сорбции стенкой реактора (wall) на параметры изотерм сорбции La, Ce, U композитом Al_2O_3||C.

110) осуществляется через координацию аквакомплексов ОН-группами. Так, результаты экспериментального анализа и компьютерного моделирования состояния гидроксилированной поверхности и механизма взаимодействия гидроксильных групп оксида алюминия на примере взаимодействия с ионами UO_2^{2+} подтверждают, что взаимодействие катионов происходит с одной, или двумя типами ОН-групп путем замещения внутрисферных молекул воды. Наиболее общим [27, 31, 47–49] считается механизм поверхностного комплексообразования с группой Al–OH по реакции

$$\equiv \mathrm{Al-OH_{surf}} + \mathrm{M(OH)_i^{(z-i)+}} \xrightleftharpoons{K_i} \equiv \mathrm{Al-OH_{surf}-M(OH)_i^{(z-i)+}},\ i = 0...2, \quad (1)$$

в которой символ $\mathrm{Al–OH_{surf}}$ означает одну или две концевые группы гидроксильных ионов, связанных с атомом алюминия поверхности. В области pH ниже изоэлектрической точки поверхность имеет положительный заряд из-за адсорбции протонов и частичного растворения поверхности оксида алюминия по гетерогенным реакциям (2) [29, 30].

Этой интерпретации мы придерживались при анализе экспериментальных изотерм сорбции La(III), Ce(III), U(VI). Рис. 7, а показывает, что в области pH < 3, в которой оксид алюминия сорбента Al_2O_3||C растворяется нацело, коэффициент распределения сохраняется постоянным за счет неспецифической сорбции аква-ионов поверхностью аморфного графеноподобного углерода [45, 46]. Так как углерод композита, согласно данным КР-спектроскопии [21], не имеет поверхностных протонных групп, способных к обмену, в модели (2) соответствующий коэффициент распределения K_C принят постоянным и не зависящим от pH раствора.

$$\equiv \mathrm{Al-OH_{surf}} + \mathrm{H^+} \xrightleftharpoons{K_{a1}} \equiv \mathrm{Al-OH_{2surf}^+},$$
$$K_{a1} = [\mathrm{Al-OH_{2surf}^+}]/[\mathrm{Al-OH_{surface}}][\mathrm{H^+}] = \overline{[\mathrm{H}]}/\overline{[\mathrm{OH}]}[\mathrm{H^+}];$$
$$G = [\mathrm{Al-OH_{2surf}^+}] + [\mathrm{Al-OH_{surf}}],$$
$$[\mathrm{Al-OH_{2surf}^+}] = \overline{[\mathrm{H}]},\ [\mathrm{Al-OH_{surf}}] = \overline{[\mathrm{OH}]},$$
$$[\mathrm{H}] = K_{a1}G[\mathrm{H^+}]/(1 + K_{a1}[\mathrm{H^+}]),$$
$$\overline{[\mathrm{OH}]} = G/(1 + K_{a1}[\mathrm{H^+}]). \quad (2)$$

Уравнение для брутто-коэффициента распределения (K_d) реакций сорбции гидроксокомплексов в диапазоне pH 2–8 запишем в виде [25, 42]

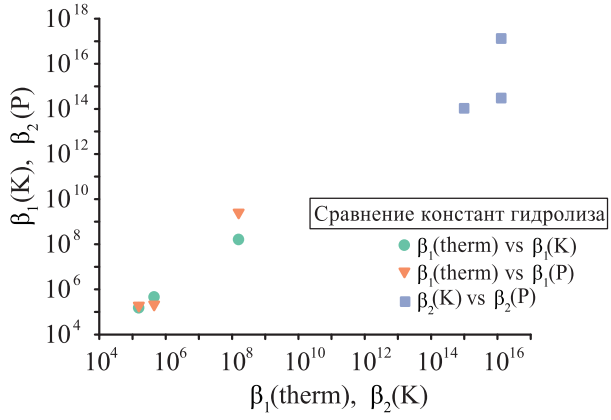


Рис. 9. Сравнение результатов расчета первой константы устойчивости β_1(K) гидроксокомплексов La(III), Ce(III), U(VI) по модели и данных литературы [41, 47, 48] (β_1(therm)). Для сравнения приведены вычисленные значения второй константы гидролиза β_2 из данных по сорбции композитом (K) и стенкой полиэтиленового реактора (P), табл. 1.

$$K_d = \sum_0^2 \left(K_C + K_i\varphi_i\right) = \frac{\sum_0^2 \left(K_C + K_i\beta_i[\mathrm{OH}]^i\right)G[\mathrm{H^+}]}{\left(\sum\beta_i[\mathrm{OH}]^i\right)\left(1 + K_h[\mathrm{H^+}]\right)},\ \beta_0 = 1, \quad (3)$$

где $[H^+]$ – концентрация водородных ионов в растворе сорбата, G – сорбционная емкость композита Al_2O_3||C, K_C – предполагаемый коэффициент распределения аква-ионов микрокомпонента на углероде композита, K_i – сортовые коэффициенты распределения, ϕ_i – мольные доли комплексных ионов сорбата-микрокомпонента в растворе, β_i – константы устойчивости i-го гидроксокомплекса. Общей проблемой регрессионного анализа эмпирических данных в форме рациональных функций является накопление погрешности по результатам косвенных измерений. Это приводит к большим абсолютным погрешностям оцениваемых параметров [50]. Для вычисления коэффициентов при уравнении (3) мы использовали логарифмическое преобразование независимой $X = -\lg[H^+]$ и зависимой $Y = \lg K_d$ переменных для снижения дисперсии оцениваемых коэффициентов нелинейного уравнения [51]. Точечные оценки коэффициентов модели (1)–(3), найденные нелинейным методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1.

Вычисленные параметры сорбции рассматриваемых катионов по модели (2)–(3) позволили ко-

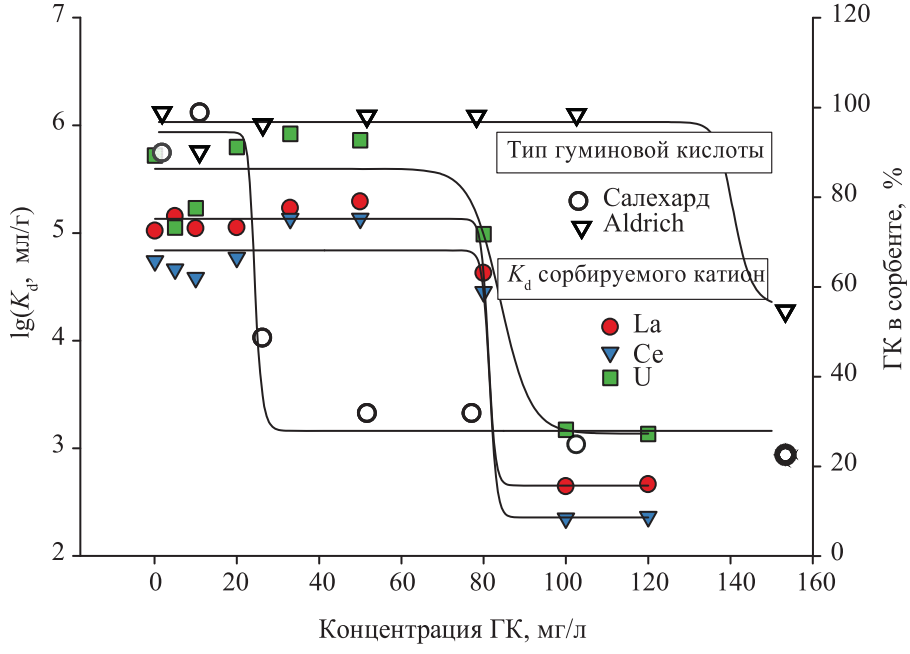


Рис. 10. Изотермы сорбции La(III), Ce(III), U(VI) композитом, характеризующие влияние реактивной ГК на сорбцию катионов в диапазоне pH 6–9, T = 23°C. Линии на рисунке показывают тенденцию изменения K_d. Приведены данные по сорбции ГК композитом (%) в зависимости от концентрации ГК в растворе с pH 7.0–8.5, приготовленном из двух источников – природной ГК из района Салехарда [66] и реактива Sigma-Aldrich [39].

личественно описать экспериментальные данные lgK_d–pH (рис. 8) и получить оценку первых констант устойчивости гидроксокомплексов La(III), Ce(III), U(VI). Они оказались близкими к термодинамическим данным [41, 52, 53], табл. 1 и рис. 9. Совпадение найденных из эксперимента и термодинамических оценок значений тех же величин показало, что модель (1)–(3) адекватно отражает распределение исследуемых ионов в области Гени. Изотермы сорбции, приведенные на рис. 6, 8, 9, отражают равновесное состояние исследуемой сорбционной системы [42, 54]. Относительно высокое значение найденной константы K_{a1} кислотной диссоциации поверхностных ($-OH^+_{2\,surf}$-групп по (2)), lgK_{a1} = 3.9 pK, является, как нам кажется, одной из основных причин высокого значения коэффициента распределения при сорбции ионов La, Ce, U композитом в диапазоне pH 5–8, рис. 8. Вычисленная величина K_{a1} на три порядка меньше значения константы диссоциации корунда (lgK_{a1} = 6.85 [35]) и практически совпадает с константой кислотной диссоциации TiO_2 (lgK_{a1} = 3.52 [35]), что согласуется с высоким сорбционным сродством оксониевых групп гидратированного оксида титана [55].

Таблица 1. МНК-оценка параметров уравнения (3), полученная из данных по сорбции La(III), Ce(III), U(VI) композитом Al_2O_3||C в области pH 1–8, T = 23°C. Размерность всех значений – отн. ед. Пояснения в тексте.

Параметры (3)	La(III)	Ce(III)	U(VI)
K_C	0.88	0.81	0.73
K_1	1.70×10^{-4}	1.90×10^{-4}	450
K_2	2.7×10^{3}	2.1×10^{3}	2.9×10^{4}
G	29.7	29.7	39.0
K_{a1}	2.1×10^{-5}	2.1×10^{-5}	3.6×10^{-4}
β_1(K)	1.50×10^{5}	4.50×10^{5}	1.60×10^{8}
β_2(K)	9.90×10^{14}	1.30×10^{16}	1.30×10^{16}
β_1(P)	1.90×10^{5}	2.10×10^{5}	2.60×10^{9}
β_2(P)	1.10×10^{14}	3.00×10^{14}	1.30×10^{17}
β_1 (therm)	1.60×10^{5}	4.50×10^{5}	1.60×10^{8}

В процессах межфазного распределения микроколичеств гидролизованных ионов изучаемая система всегда погружена в присутствующую межфазную область раствор–стенка реактора [25, 56, 57]. Участие микроэлемента в распределении между раствором и стенкой не только может быть источником искажений при исследовании основного процесса, но и содержит дополнительную информацию о механизмах сорбции. На рис. 8, б приведены данные по сорбции ионов La(III),

Ce(III), U(VI) материалом стенки реактора из полиэтилена высокого давления в условиях эксперимента рис. 8, а. Известно, что полиэтилен в процессе эксплуатации в водных растворах покрыт поверхностными гидроксильными и карбонильными группами (альдегиды, кетоны), молекулами адсорбированной воды [58, 59]. Гидроксильные группы способны проявлять сорбционные свойства по отношению к катионам при pH 2–10 [57]. Поверхностные (–C–OH_{surf}) группы полиэтилена взаимодействуют с катионами La(III) и Ce(III) в растворе с образованием хелатных комплексов [60, 61], причем изотермы сорбции [57] имеют вид, подобный полученным нами данным для системы La, Ce, U–композит Al_2O_3||C, рис. 8, а, б. Представляя сорбционное взаимодействие с (–C–OH_{surf}) группами окисленного полиэтилена в виде

$$\equiv \mathrm{C-OH_{surf}} + \mathrm{M(OH)_i^{(z-i)+}} \xrightleftharpoons{K_i} \equiv \mathrm{C-OH_{surf}-M(OH)_i^{(z-i)+}},\ i = 0...2, \quad (4)$$

можно сформировать уравнение изотермы сорбции (без учета кислотной диссоциации поверхностных OH-групп):

$$S/(1-S) = M(\mathrm{surf})/Xv = K_\mathrm{d}^\mathrm{P}[m]^\mathrm{P} = \sum_0^2 (K_i^\mathrm{P}\varphi_i)[m]^\mathrm{P} = \frac{[m]^\mathrm{P}\sum_0^2 (K_i^\mathrm{P}\beta_i[\mathrm{OH}]^i)G^\mathrm{P}}{\sum_0^2 \beta_i[\mathrm{OH}]^i}, \beta_0 = 1, \quad (5)$$

где M(surf) – масса микроэлемента, сорбированного поверхностью; X, v – равновесная концентрация микроэлемента в растворе и объем раствора; K_d^P – коэффициент распределения иона микроэлемента между поверхностью полиэтилена и раствором; $[m]^\mathrm{P}$ – отношение сорбционной поверхности полиэтилена к объему раствора; G^P – сорбционная емкость поверхности полиэтилена. В табл. 1 приведены значения вычисленных по уравнениям (4)–(5) первой и второй констант гидролиза катионов La(III), Ce(III), U(VI) из данных по сорбции ионов стенкой полиэтиленового реактора. Как видно из рис. 9, наблюдается согласие в описании сорбционных процессов (1), (4) в обеих исследуемых подсистемах, хотя вклад массопереноса от побочного процесса сорбции катионов стенкой реактора не превышает единиц процентов от массопереноса между раствором и композитом.

Присутствие в растворе гуминовых кислот (ГК) влияет как на состояние поверхностных сорбционных центров оксидов алюминия, так и на состояние ионов РЗМ, U(VI) в растворе [62–65]. При сравнении результатов сорбции микроэлементов в растворах с низкой и высокой концентрацией ГК можно видеть, что в области концентрации ГК 0–50 мг/л при pH 6–9 K_d не зависит от pH, рис. 10. Причиной этого является способность оксидов алюминия реагировать с непротонированными макромолекулами ГК в области pH ниже изоэлектрической точки оксида (для α-Al_2O_3 pH 8.4–9.4).

Способность поверхностных гидроксильных групп композита из оксида алюминия и графена к сорбции ГК приводит к тому, что возникающая в результате этого низкая равновесная концентрация ГК в растворе оказывается недостаточной для образования гуматных комплексов ионами La(III), Ce(III), U(VI) с их последующим взаимодействием с оксидом алюминия. Схожий эффект влияния ГК на коэффициент распределения Eu(III) для оксида алюминия в условиях ~95%-ной сорбции гуминовой кислоты осадком описан в работе [63]. Согласно полученным нами данным (рис. 10), молекулы ГК (Sigma–Aldrich) [39] практически полностью переходят в композит в области pH 7–9 при начальной концентрации менее 100 мг/л. Только при концентрации ГК более 100 мг/л завершается насыщение поверхности композита, и остаточная концентрация ГК в растворе становится достаточной для образования гуматных комплексов ионами La(III), Ce(III), U(VI), что приводит к резкому снижению K_d на более чем два порядка величины. Комплексообразование с участием ГК природного происхождения [66] начинает сказываться при значительно меньших концентрациях – ~10–20 мг/л, рис. 10. Из полученных данных невозможно сделать вывод о том, какой из компонентов композита – оксид алюминия, многослойный графен или обе эти фазы – является источником высокого сродства к анионно-молекулярным формам ГК (согласно полученной нами изотерме, взаимодействие композит–ГК описывается изотермой Ленгмюра и характеризуется высокими значениями K_d и сорбционной емкости в области pH > 7). Ответ на вопрос о причинах и механизме

взаимодействия ГК с композитом Al_2O_3||C нуждается в дальнейших исследованиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы сорбционные свойства композита Al_2O_3||C, особенностью макроскопической структуры которого является сформированное в инертной атмосфере аморфное состояние оксида алюминия в графеноподобном углероде. Показано, что исследованный композит демонстрирует высокую химическую активность в водной среде, сравнимую с таковой для α-Al_2O_3 или кристаллического $Al(OH)_3$ (гиббсита). Описание сорбционных свойств композита Al_2O_3||C по отношению к ионам La(III), Ce(III), U(VI) проведено в рамках модели поверхностного комплексообразования. Совпадение вычисленных из сорбционного эксперимента и литературных данных по величинам первой константы гидролиза катионов La(III), Ce(III), U(VI) доказывает адекватность выбранной сорбционной модели. Сорбционная активность композита вызвана более высокими значениями константы (K_{a1}) кислотной диссоциации -$OH^+_{2\,surf}$-групп на его поверхности (pK_{a1} = 3.9) и сортовых коэффициентов распределения отдельных гидроксокомплексов сорбируемых катионов металлов. Сорбция катионов La(III), Ce(III), U(VI) композитом в растворе гуминовой кислоты полностью определяется параллельно протекающей реакцией конкурентной сорбции ее протонированных анионов поверхностью аморфного композита Al_2O_3||C. Композит является эффективным сорбентом микроколичеств La(III), Ce(III), U(VI), их химических аналогов, а также гуминовых кислот в природных и технологических растворах с низким солевым фоном.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данная работа выполнена по планам фундаментальных исследований института, тема НИР № АААА-А19-119031890028-0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raya P.Z., Shipley H.J.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 9885.
2. *Сенявин М.М.* Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 1–271.
3. *Yang R.T.* Adsorbents: Fundamentals and Applications. Chapter 6: Silica Gel, MCM, and Activated Alumina. Wiley, 2003.
4. *Kumar E., Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M.* // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 241. P. 443.
5. *Kulemin V.V., Krasavina E.P., Gorbacheva M.P., Rumer I.A., Bessonov A.A., Krapukhin V.B., Kulyukhin S.A.* // Radiochemistry. 2021. Vol. 63, N 5. P. 651.
6. *Islam Md.A., Morton D.W., Johnson B.B., Pramanik B.K., Mainali B., Angove M.J.* // J. Environ. Chem. Eng. 2018. Vol. 6. P. 6853.
7. *Poursani A.S., Nilchi A., Hassani A.H., Shariat M., Nouri J.* // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 12. P. 2003.
8. *Tabesh S., Davar F., Loghman-Estarki M.R.* // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 730. P. 441.
9. *Yu J., Bai H., Wang J., Li Z., Jiao C., Liu Q., Zhanga M., Liu L.* // New J. Chem. 2013. Vol. 37. P. 366.
10. *Huang S., Pang H., Li L., Jiang S., Wen T., Zhuang L., Hu B., Wang X.* // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 353. P. 157.
11. *Фигуровский А.Н.* Очерк развития русского противогаза во время империалистической войны 1914–1918 гг. М.: Изд-во АН СССР, 1942.
12. *Wei X., Huang T., Yang J.H., Zhang N., Wang Y., Zhou Z.W.* // J. Hazard. Mater. 2017. Vol. 335. P. 28.
13. *Erto A., Giraldo L., Lancia A., Moreno-Pirajan J.C.* // Water Air Soil Pollut. 2013. Vol. 224, N 1531. P. 1.
14. *Abdel Salam O.E., Reiad N.A., ElShafei M.M.* // J. Adv. Res. 2011. Vol. 2. P. 297.
15. *Salam M.A.* // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 10. P. 677.
16. *Yamaguchi D., Furukawa K., Takasuga M., Watanabe K.* // Sci. Rep. 2014. Vol. 4, N 6053. P. 1.
17. *Krasil'nikov V.N., Linnikov O.D., Gyrdasova* O.*I., Rodina I.V., Tyutyunnik* A.*P., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Khlebnikov N.*A., *Tarakina N.V.* // Solid State Sci. 2020. Vol. 108. Article 106429.
18. *Yang W., Tang Q., Wei J., Ran Y., Chai L., Wang H.* // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 396. P. 215.
19. *Chen H., Luo J., Wang X., Liang X., Zhao Y., Yang C., Baikenov M.I., Su X.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. Vol. 255. P. 69.
20. *Yao W., Wang X., Liang Y., Yu S., Gu P., Sun Y, Xu C., Chen J., Hayat T., Alsaedi A., Wang X.* // Chem. Eng. 2018. Vol. 332. P. 775.
21. *Krasil'nikov V.N., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Volkov I.V., Khlebnikov A.N., Tyutyunnik A.P.,*

Tarakina N.V. // Inorg. Chem. Commun. 2022. Vol. 138. Article 109313.
22. *Поляков Е.В., Красильников В.Н., Волков И.В.* Патент РФ № 2774876. Приоритет от 12.08.2021. Опубликовано 23.06.2022. Бюл. № 18.
23. *Kolarik Z.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 1962. Vol. 27, N 4. P. 938.
24. *Kolarik Z., Szlaur J.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 1963. Vol. 28. P. 2818.
25. *Егоров Ю.В.* Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. С. 1–200.
26. Adsorption from Aqueous Solutions: Proc. Symp. Held March 24–27, 1980, as a Satellite Symp. to the Meet. of the American Chemical Society Division of Colloid and Surface Chemistry, Houston, Texas / Ed. P.D. Tewari. New York: Plenum, 1980. P. 1–248.
27. *Bolt G.H., De Beodt M.F., Hayes M.H.B., McBride M.B.* Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface / Eds M.F. De Beodt, M.H.B. Hayes, M.B. McBride. Ghent: Springer, 1991.
28. *Kupcik T., Rabung Th., Lützenkirchen J., Finck N., Geckeis H., Fanghänel Th.* // J. Colloid Interface Sci. 2016. Vol. 461. P. 215.
29. *Davis J.A., James R.O., Leckie J.O.* // J. Colloid Interface Sci. 1978. Vol. 63, N 3. P. 480.
30. *Davis J.A., Leckie J.O.* // J. Colloid Interface Sci. 1978. Vol. 67, N 1. P. 90.
31. *Kasprzyk-Hordern B.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 110. P. 19.
32. *Yoshida T., Yamaguci T., Iida Y., Nakayama Sh.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2003. Vol. 40, N 9. P. 672.
33. *Moskaleva L.V., Nasluzov V.A., Rosch N.* // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 2141.
34. *Tan X., Ren X., Li J., Wang X.* // RSC Adv. 2013. Vol. 3, N 42. P. 19551.
35. *Virtanen S., Bok F., Ikeda-Ohno A., Rossberg A., Lützenkirchen J., Rabung T., Lehto J., Huittinen N.* // J. Colloid Interface Sci. 2016. Vol. 483. P. 334.
36. *Virtanen S., Meriläinen S., Eibl M., Rabung T., Lehto J., Huittinen N.* // Appl. Geochem. 2018. Vol. 92. P. 71.
37. *Sankararamakrishnan N., Jaiswal M., Verma N.* // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 235. P. 1.
38. *Zhang L., Li Y., Guo H., Zhang H., Zhang N., Hayat T., Sun Y.* // Environ. Pollut. 2019. Vol. 248. P. 332.
39. Humic Acid, Technical. CAS no. 1415-93-6. Aldrich. Material no. SKU 53680-10G.
40. *Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А.* Равновесия растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 276 с.
41. *Kotrly S., Sucha L.* Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. New York: Horwood, 1985.
42. *Поляков Е.В.* Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах / Под ред. Ю.В. Егорова. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.
43. *Roelofs F., Vogelsberger W.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 303. P. 450.
44. *Ramirez-Garcia J.J., Solache-Rios M., Jimenez-Reyes M., Rojas-Hernandez A.* // J. Solution Chem. 2003. Vol. 32. P. 879.
45. *Sis H., Birinci M.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2009. Vol. 341. P. 60.
46. *Wu S.F., Yanagisawa K., Nishizawa T.* // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 1537.
47. *Huang Sh., Pang H., Li L., Jiang Sh., Wang X.* // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 3531. P. 157.
48. *Marmier N., Dumonceau J., Fromage F.* // J. Contam. Hydrol. 1997. Vol. 26. P. 159.
49. *Tan X., Ren X., Li J., Wang X.* // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 19551.
50. *Janossy L.* Theory and Practice of the Evaluation of Measurements. Budapest: Oxford Univ. Press, 1965. 462 p.
51. *Polyakov E.V.* // Radiochemistry. 2018. Vol. 60. P. 177.
52. *Ramirez-Garcia J.J., Solache-Rios M., Jimenez-Reyes M., Rojas-Hernandez A.* // J. Solution Chem. 2003. Vol. 32, N 10. P. 879.
53. *Bentouhami E., Bouet G.M., Meullemeestre J., Vierling F., Khan M.A.* // C. R. Chim. 2004. Vol. 7, N 5. P. 537.
54. *Polyakov E.V., Egorov Yu.V., Ilves G.N.* // Czech. J. Phys. 1999. Vol. 49. Suppl. 1. P. 773.
55. *Василевский В.А., Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Денисова Т.А.* // Радиохимия. 1984. Т. 26, № 4. С. 432.
56. *Старик И.Е.* Основы радиохимии. Л.: Наука, 1964. 647 с.
57. *Benes P., Majer V.* Trace Chemistry of Aqueous Solution. Prague: Academia, 1980. 290 p.
58. *Whelton A.J., Dietrich A.M.* // Polym. Degrad. Stab. 2009. Vol. 94. P. 1163.
59. *Karlsson K., Smith G.D., Gedde U.W.* // Polym. Eng. Sci. 1992. Vol. 32, N 10. P. 649.
60. *Terada S., Ueda N., Kondo K., Takemoto K.* // Kobunshi Kagaku. 1972. Vol. 29, N 327. P. 500.
61. *Ogiwara Y., Kubota H.* // J. Polym. Sci. Part A1. 1969. Vol. 7, N 8. P. 2087–2095.
62. *Wang X., Li J., Dai S., Hayat T., Alsaedi A., Wang X.* // Chem. Eng. J. 2015. Vol. 273. P. 588.
63. *Wang X., Chen Zh., Tan X., Hayat T., Ahmad B., Dai S., Wang X.* // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 287. P. 313.
64. *Zhiwei N., Qiaohui F., Wenhua W., Junzheng X., Lei Ch., Wangsuo W.* // Appl. Radiat. Isot. 2009. Vol. 67. P. 1582.
65. *Volkov I.V., Polyakov E.V.* // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 141.
66. *Polyakov E.V.* // Radiochemistry. 2007. Vol. 49. P. 432.

РАДИОХИМИЯ, 2023, том 65, № 1, с. 83–88

УДК 541.11:542.61:544.54

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ АЦЕТОГИДРОКСАМОВУЮ КИСЛОТУ

© 2023 г. Е. В. Белова*, Е. Р. Назин, В. В. Калистратова, А. С. Объедков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
**e-mail: bl174@bk.ru*

Поступила в редакцию 26.05.2022, после доработки 29.11.2022, принята к публикации 30.11.2022

Исследована термическая стабильность растворов 5–12 моль/л HNO_3, содержащих 5–50 г/л ацетогидроксамовой кислоты, при атмосферном давлении и давлении выше атмосферного. Установлено, что в растворах при температурах ниже температуры кипения протекают слабые экзотермические процессы окисления, сопровождающиеся газовыделением. На основе полученных характеристик экзотермических процессов анализируется вопрос взрывобезопасности при упаривании азотнокислых растворов, содержащих ацетогидроксамовую кислоту.

Ключевые слова: ацетогидроксамовая кислота, азотная кислота, термическая стабильность, параметры экзотермических процессов, взрывобезопасность.

DOI: 10.31857/S0033831123010112, **EDN:** OHRIKM

ВВЕДЕНИЕ

Ацетогидроксамовая кислота (АГК) используется в технологических операциях при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) АЭС для восстановления и комплексообразования плутония и нептуния и уменьшения их перехода в органическую фазу [1–7]. АГК гидролизуется в азотнокислом растворе до уксусной кислоты и гидроксиламина со скоростью, зависящей от концентрации кислоты [8, 9].

$$3CH_3CONHOH + H_2O + H^+ \rightarrow \rightarrow CH_3COOH + NH_3OH^+ \quad (1)$$

Азотнокислые растворы АГК, как и все смеси органических соединений с азотной кислотой, в определенных условиях способны к интенсивному экзотермическому разложению (тепловому взрыву) и могут быть взрывоопасными. На предприятиях по переработке ОЯТ азотнокислые растворы восстановителей упаривают в больших объемах. Скорость разложения АГК при температурах упаривания (90–110°C) зависит от её содержания и концентрации азотной кислоты. Разложение раствора с выделением газов может происходить в срок от 1–2 мин до десятков минут [8, 9]. В первом случае возникает избыточное давление, воздействующее на стенки сосуда, во втором случае выделяющиеся газы будут удаляться из зоны реакции, не создавая избыточного давления. Для оценки взрывобезопасности необходима информация о термохимической стабильности смесей восстановителей с окислителями [10] в широком интервале концентраций, в том числе скорость газовыделения W, удельный объем выделившихся газов $V_{уд}$, стартовая (критическая) температура теплового взрыва ($T_{кр}$) и/или температура начала экзотермической реакции $T_{экз}$.

В совокупности данные характеристики позволят установить безопасные параметры проведения технологических операций. Показатели термической устойчивости (W, $T_{кр}$, $T_{экз}$) определяются только экспериментально в регламентных условиях и при отклонении от них. Цель работы – получение информации об условиях возникновения и характеристиках потенциально взрывоопасных экзотерми-

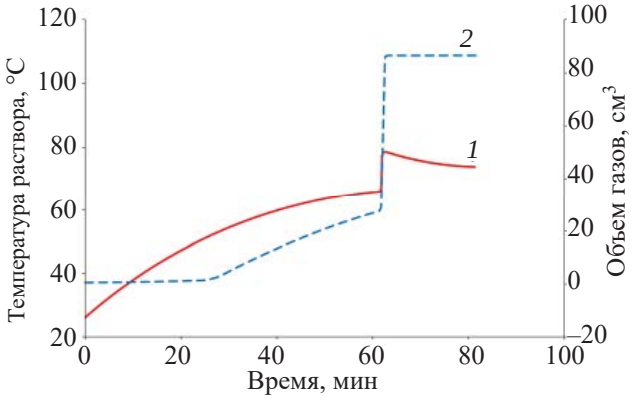


Рис. 1. Динамика изменения температуры раствора (*1*) и объема выделяющихся газов (*2*) при нагревании раствора.

ческих процессов в азотнокислых растворах, содержащих АГК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оценку термической стабильности растворов при атмосферном давлении проводили волюмометрическим способом в пробирках объемом 20 см^3, нагреваемых в воздушном термостате по методике [11]. Температуру растворов измеряли хромель-копелевой термопарой в защитной оболочке. Количество выделяющихся газов оценивали по массе вытесненной воды с помощью автоматических весов, при этом в реакционном сосуде не создавалось избыточного давления. Нагрев проводили при температурах 60–110°С в воздушном термостате, оборудованном теплоизолированными нагревателями – донным, боковыми и встроенным в крышку, которые подключены к цифровому блоку управления термостатом. Время термолиза в экспериментах – 5 ч. Объем образцов раствора стехиометрического состава 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 составил 10 см^3. Определяли температуру, при которой возникают экзотермические процессы, скорость газовыделения и объем выделяющихся газов.

Эксперименты при повышенном давлении проводили в автоклаве объемом 300 см^3, нагреваемом в воздушном термостате, с измерением температуры растворов и давления в автоклаве. Схема автоклава и описание методики даны в работе [11]. Исследовали растворы азотной кислоты с концентрацией от 5 до 12 моль/л, содержащие от 5 до 40 г/л АГК, объем образцов составлял 30 см^3. Во всех растворах имел место избыток HNO_3 по сравнению со стехиометрией. Опыты проводили при заданной температуре термостата 150°С. Время термолиза в экспериментах – 5 ч. Погрешность определения давления 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая стабильность при атмосферном давлении. Эксперименты показали, что при определенной (критической) температуре ($T_{кр}$) начинается экзотермическая реакция, сопровождающаяся скачком температуры раствора и газовыделения. Характер процессов при температуре термостата 70°С представлен на рис. 1. В интервале 50–60°С одновременно с ростом температуры происходит равномерное газовыделение. По достижении 65°С в течение примерно 10 с температура раствора возрастает и резко увеличивается объем газообразных продуктов экзотермической реакции. После завершения экзотермической реакции выделение газов прекращается. Результаты экспериментов сведены в табл. 1.

Важно отметить, что экзотермическая реакция между компонентами раствора при атмосферном давлении возникает при температуре ниже температуры кипения раствора. Реакция возникает внезапно, протекает быстро, но величина саморазогрева ΔT и увеличение объема выделившихся газов невелики, что свидетельствует о невысокой интенсивности экзотермических реакций. Если предположить, что все выделяющееся в реакции тепло (или его большая часть) идет на нагрев раствора на величину ΔT по формуле $Q = mc\Delta T$, то можно оценить тепловой эффект экзотермических реакций в растворе. Для исследуемого раствора 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 (удельная теплоемкость C_p = 0.7 кал/(г·град)) в количестве 10 см^3 (12 г) максимальные расчетные величины Q и V составляют соответственно 3276 Дж и 0.507 л газов [12]. Максимальное выделение тепла и газов при окислении АГК азотной кислотой происходит при стехиометрическом соотношении компонентов:

$$C_2H_5NO_2 + 1.8HNO_3 = 2CO_2 + 3.4H_2O + \\ + 1.4N_2 + 117.3\ \text{ккал}\ (491.5\ \text{кДж}), \qquad (2)$$

на 1 г АГК выделяется 1.564 ккал тепла (6.55 кДж) и 1.015 л неконденсируемых газов.

Таблица 1. Характеристики экзотермического процесса при различных температурах внешнего нагрева азотнокислого раствора АГК

Температура термостата, °С	$T_{кр}$, °С	Величина саморазогрева (ΔT),°С	Индукционный период, мин	Продолжительность экзотермического процесса (t), мин	V, л
60	58	10	75	2.45	0.079
65	65	14	31	1	0.092
70	65	13	61	< 1	0.057
90	78	11	35	< 1	0.075
95	76	14	35	< 1	0.108
110	78	10	25	< 1	0.080

Таблица 2. Значения тепловых эффектов реакции в зависимости от температуры термостата

Температура термостата,°С	$Q_{экс}$, Дж	$Q_{уд.экс}$, Дж/г	$Q_{экс}/Q_{макс}$, %	$V_{экс}$, л	$V_{экс}/V_{макс}$, %
60	452	32.3	13.8	0.079	15.6
65	574	41.0	17.5	0.092	18.1
70	532	38.0	16.2	0.057	11.2
90	452	32.3	13.8	0.075	14.8
95	574	41.0	17.5	0.108	21.3
110	410	29.3	12.5	0.080	15.8

В табл. 2 приведены результаты этих экспериментов, где $Q_{экс}$ – величина тепловыделения, рассчитанная по экспериментальным данным; $Q_{уд.экс}$ – удельное тепловыделение в расчете на грамм раствора; $Q_{макс}$ – величина тепловыделения, рассчитанная для раствора стехиометрического состава; $V_{экс}$ – объем газообразных продуктов, выделившихся при эксперименте; $V_{макс}$ – рассчитанный объем газообразных продуктов для раствора стехиометрического состава.

Как видно из экспериментальных данных, для нагрева раствора на величину ΔT требуется от 410 до 574 Дж тепловой энергии, что составляет 12.5–17.5% от максимальной расчетной величины. Неконденсируемых газообразных продуктов реакции выделяется от 11 до 21% от расчетной величины.

Термическая стабильность растворов при давлении выше атмосферного. В закрытом сосуде также наблюдали экзотермическую реакцию при температурах ниже 100°С, а именно при 73–80°С. Характер взаимодействия компонентов растворов при нагреве в закрытом сосуде представлен на рис. 2.

Для всех составов смесей экзотермические процессы происходят в температурном интервале от 75 до 81°С ($T_{кр}$), что ниже температуры интенсивного разложения азотной кислоты. Интенсивность экзотермических реакций снижается с уменьшением концентрации HNO_3 или содержания АГК в растворе. Эксперименты показали, что растворы с 5 и 8 моль/л HNO_3 при концентрации АГК менее 10 г/л не могут представлять опасность в отношении интенсивного газовыделения (рис. 3).

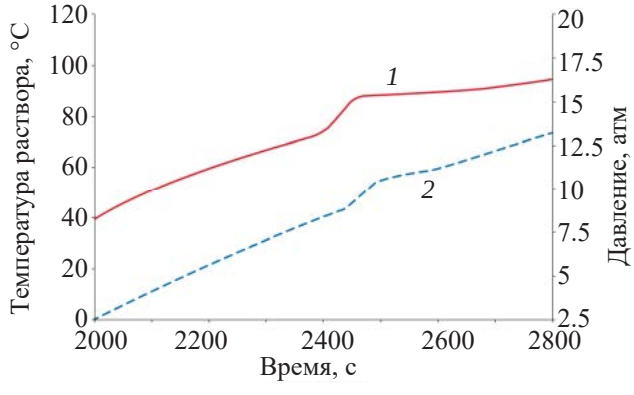


Рис. 2. Динамика изменения температуры раствора (*1*) и давления в сосуде (*2*) при нагреве 8 моль/л HNO_3, содержащей 40 г/л АГК.

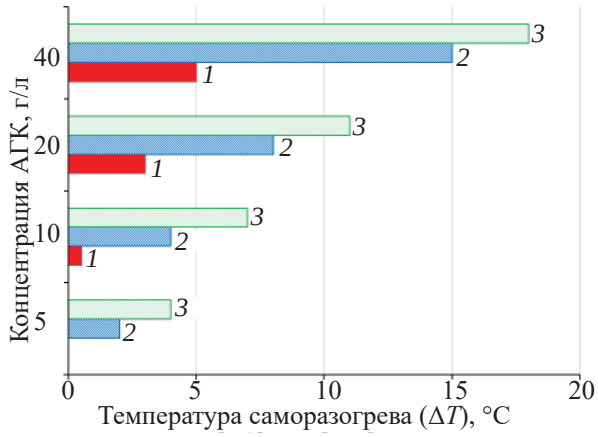


Рис. 3. Зависимость величины саморазогрева смеси (ΔT) от концентраций компонентов в условиях закрытого аппарата.

Для малоинтенсивных реакций время от начала экзотермических реакций и до их завершения не превышает 3 мин, а в растворах с 8–12 моль/л HNO_3 составляет несколько десятков секунд. Максимальное повышение давления в автоклаве за счет экзотермической реакции составило 2 атм и получено для раствора 12 моль/л HNO_3, содержащего 40 г/л АГК, что свидетельствует о небольшом количестве газообразных продуктов. Максимальная скорость газовыделения для этого раствора составила 54.5 л/(мин·л). По характеру и параметрам экзотермическая реакция в закрытом сосуде аналогична реакции в открытом сосуде, но протекает интенсивнее.

В табл. 3 приведены расчетные и экспериментальные данные по тепловыделению при протекании экзотермических реакций в закрытом сосуде.

В закрытом сосуде тепловыделение за счет экзотермических реакций составляет в среднем 26% от максимального; это больше, чем при атмосферном давлении. Этот факт объясняется более высоким содержанием в растворах основного окислителя – диоксида азота, так как в открытом сосуде потери оксидов азота при нагреве азотнокислых растворов весьма значительны.

Расчетные и экспериментальные величины саморазогрева (ΔT) и теплового эффекта (Q) снижаются с уменьшением концентрации HNO_3 и АГК до весьма низких значений. Таким образом, при разогреве на 2–3°C экзотермическая реакция практически не представляет опасности создания в аппаратах больших избыточных давлений.

Величины тепловыделения в растворах, имитирующие начальные стадии упаривания, экспериментально определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-500, изготовитель СамГТУ) [13]. Аликвоту растворов (табл. 4) объемом 10 мкл нагревали в стальном герметичном тигле со скоростью 5 К/мин в температурном интервале 50–250°C. Во всех исследованных растворах имели место экзотермические реакции, величины тепловыделения в растворах и температуры начала экзотермических реакций представлены в табл. 4 и на рис. 4.

Как видно из результатов экспериментов, даже при невысоких концентрациях азотной кислоты 1.6 и 3.2 моль/л имеет место экзотермическая реакция с заметным тепловыделением, сопоставимым с величинами, представленными в табл. 2. При этом температура начала экзотермической реакции ($T_{кр}$) раствора с 3.2 моль/л HNO_3 ниже температуры его кипения.

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения тепловых эффектов экзотермической реакции для разных концентраций HNO_3 и АГК

Концентрация HNO_3, моль/л	Содержание АГК, г/л	$Q_{экс}$, Дж	$Q_{уд.экс}$, Дж/г	$Q_{расч}$, Дж	$Q_{уд.расч}$, Дж/г	$Q_{экс}/Q_{расч}$, %
12	40	2203	53.8	7864	188	28
	20	1327	32.2	3934	95.6	33.7
8	40	1827	47.1	7864	202	23.2
	20	959	25.1	3934	103	24.4
	10	476	12.5	2061	54	23.1
	5	237	6.3	1030	27	23.0
5	20	1030	29	3932	110	26.2

Эксперименты позволили установить, что экзотермические процессы в растворах возникают при нагревании их до температур ниже температур кипения растворов. Это значит, что они возможны в открытых аппаратах. В экспериментах при атмосферном давлении использовали растворы стехиометрического состава [реакция (2)]. По расчету, максимальное выделение тепла при окислении 0.5 г АГК, содержащегося в 10 мл раствора, должно составлять 3276 Дж с выделением 0.507 л газов. По экспериментальным данным, количество тепла, идущего на нагрев раствора на величину ΔT, составляет 12.5–17.5% (открытый сосуд) и 23–34% (закрытый сосуд) от расчетной величины. Неконденсируемых газообразных продуктов реакции выделяется от 11 до 21% расчетной величины (открытый сосуд). Таким образом, тепло- и газовыделение за счет экзотермической реакции окисления в растворах значительно ниже рассчитанных для стехиометрического состава.

Причиной этого могут быть различные факторы: в растворах не реализуется полное окисление АГК, или реакция начинается при концентрации NO_2 с дефицитом окислителя, или при повышенной температуре идет гидролиз АГК с образованием уксусной кислоты, которая экзотермически не реагирует с HNO_3 при температуре до 100°C. Механизм взаимодействия АГК с растворами азотной кислоты не является предметом изучения в данной работе, он требует специального исследования с анализом газовой и конденсированной фаз.

Полученные в экспериментах и расчетах данные свидетельствуют о том, что экзотермические процессы окисления в растворах возможны с невысокими тепловыми эффектами и при слабом газовыделении. В работах [14, 15] дана информация о веществах и материалах, относящихся к классу саморазлагающихся и представляющих потенциальную опасность в отношении возможного развития теплового взрыва. Величина этого критерия 300 Дж/г для вещества (смеси), т.е. для смесей HNO_3 с органическими веществами величина саморазогрева за счет экзотермической реакции составит около 100°C. Как видно из табл. 2 и 3, расчетные величины максимальных тепловых эффектов и саморазогрева существенно ниже этого критерия, поэтому экзотермические процессы в исследованных азотнокислых растворах АГК не следует считать тепловыми взрывами. Однако значительные количества газообразных продуктов и высокие скорости их выделения на стадии упаривания азотнокислых растворов не исключают возникновение в аппаратах избыточного давления в случае возникновения в них экзотермических процессов. Величины избыточного давления зависят от концентрации компонентов растворов, объема растворов, величин свободного объема аппаратов и должны оцениваться для каждого конкретного случая.

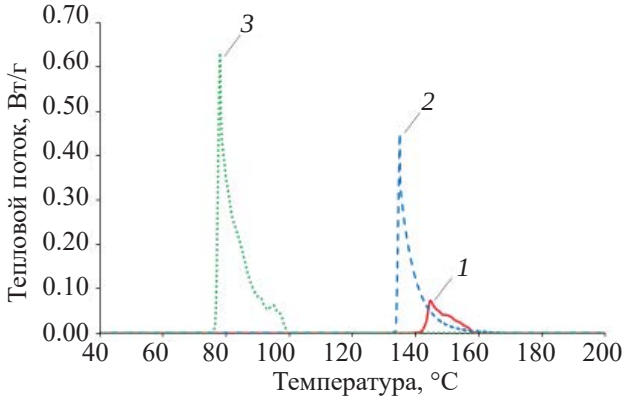


Рис. 4. Зависимость теплового потока от температуры для растворов АГК при скорости нагрева 5 К/мин. Концентрация HNO_3, моль/л: *1* – 0.8, *2* – 1.6, *3* – 3.2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что растворы АГК в азотной кислоте обладают невысокой термической стабильностью, их разложение с тепло- и газовыделением начинается уже при 60–80°C. Смеси АГК с HNO_3 представляют потенциально мощную взрывчатую композицию, однако наличие значительных

Таблица 4. Характеристики экзотермического процесса для растворов

Раствор	Удельное тепловыделение $Q_{уд.экс}$, Дж/г	$T_{кр}$, °C
3 г/л АГК в 0.8 моль/л HNO_3	8 ± 2%	142
6 г/л АГК в 1.6 моль/л HNO_3	42 ± 2%	133
12 г/л АГК в 3.2 моль/л HNO_3	68 ± 2%	76

количеств воды снижает интенсивность вероятных опасных экзотермических процессов.

На основании полученных нами данных можно заключить, что ниже 50–55°C азотнокислые растворы, содержащие АГК, не представляют опасности в отношении интенсивных экзотермических процессов с газовыделением.

Применительно к условиям упаривания азотнокислых растворов в реальных выпарных аппаратах с выносной греющей камерой результаты работы можно интерпретировать следующим образом. После заполнения аппарата раствором с низкими концентрациями АГК и HNO_3 и при последующем нагреве возникает циркуляционный поток раствора, в котором возрастает концентрация HNO_3 и диоксида азота. После достижения температуры 70–80°C АГК полностью или частично реагирует с окислителем. При 100–110°C вероятнее всего прореагирует основная часть АГК, причем эффект от этого процесса будет незначительным на фоне интенсивного парового потока. При добавлении в выпарной аппарат свежего азотнокислого раствора с АГК последняя быстро разлагается. Таким образом, накопление АГК в конечной фазе упаривания исключено, и операцию упаривания азотнокислых растворов с исходными количествами АГК можно считать взрывобезопасной.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводили на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН и УНУ КРХИ ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chung D.Y., Lee E.H.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2005. Vol. 26, N 11. P. 1692.
2. *Chung D.Y., Lee E.H.* // J. Ind. Eng. Chem. 2006. Vol. 12, N 6. P. 962.
3. *Tkac P., Paulenova A., Vandegrift G.F., Krebs J.F.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 280, N 2. P. 339.
4. *Tkac P., Paulenova A.* // Sep. Sci. Technol. 2008. Vol. 43, N 9–10. P. 2670.
5. *Taylor R.J., Sinkov S.I., Choppin G.R.* // Proc. ISEC 2008 Int. Solvent Extraction Conf. Tucson, USA, 2008.
6. *Li Z., Zhao H., Chen M., Li Q., Zhang L.* // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 182. P. 1.
7. *Wang J.H., Li C., Li Q., Wu M.H., Zheng W.F., He H.* // Nucl. Sci. Technol. 2018. Vol. 29, N 2. P. 27.
8. *Karraker D.G.* Radiation Chemistry of Acetohydroxamic Acid in the UREX Process. Savannah River Site, USA, WSRC-TR-2002-00283, 2002.
9. *Cao X.J., Wang J.H., Li Q., Wu M.H., Bao B.R., Zheng W.F., He H., Zhang S.D.* // At. Energy Sci. Technol. 2014. Vol. 48, N 11. P. 1933.
10. РБ-060-10. Положение об оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств. М.: Ростехнадзор, 2010.
11. *Nazin E.R., Zachinyaev G.M., Rodin A.V., Belova E.V., Thorzhnitsky G.P., Myasoedov B.F.*// Nucl. Technol. 2016. Vol. 194, N 3.P. 369.
12. *Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 472 с.
13. *Obedkov A.S., Kalistratova V.V., Skvortsov I.V., Belova E.V.* // Nucl. Eng. Technol. 2022. Vol. 54, N 9. P. 3580–3585.
14. Recommendation on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. New York: UN, 2015. 19th ed. Vol. 1.
15. Guidance on the Application of the CLP Criteria. Guidance to Regulation (EC) no. 1272/2008 on Classification, Labeling and Packaging (CLP) of Substances and Mixtures. Helsinki, Finland: European Chemicals Agency, 2017. Version 5.0.2017.

РАДИОХИМИЯ, 2023, том 65, № 1, с. 89–92

УДК 544.58+543.554.6

СТРОНЦИЙ-СЕЛЕКТИВНЫЕ СЕНСОРЫ С МЕМБРАНАМИ НА ОСНОВЕ ДИ-*трет*-БУТИЛДИЦИКЛОГЕКСАНО-18-КРАУН-6

© 2023 г. Ю. Е. Ермоленко[а], В. В. Тимошенко[а, *], А. А. Бречалов[а], В. В. Ерёмин[а], Е. О. Калинин[а], Д. С. Калягин[а, б], И. В. Смирнов[а, б]

[а] Санкт-Петербургский государственный университет, 193313, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.
[б] Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28
** e-mail: v.v.timoshenko@spbu.ru*

Поступила в редакцию 27.10.2022, принята к публикации 03.11.2022

Разработаны стронций-селективные потенциометрические сенсоры с полимерными мембранами на основе ди-*трет*-бутилдициклогексано-18-краун-6 для контроля содержания стронция в технологических растворах радиохимических производств. Показано, что предел обнаружения составляет 2×10^{-6} М, а крутизна электродной функции 29 ± 1 мВ/pSr. Определены коэффициенты селективности стронций-селективного сенсора по отношению к основным мешающим ионам. Установлено, что доза ионизирующего облучения на уровне 10 кГр существенно не влияет на рабочие характеристики разработанных стронций-селективных сенсоров.

Ключевые слова: стронций-селективный сенсор, краун-эфиры, предел обнаружения, селективность, электрохимическая ячейка, потенциометрическое определение, ионизирующее излучение.

DOI: 10.31857/S0033831123010124, **EDN:** OHTSZW

Потенциометрические сенсоры получили большое распространение в аналитической практике, в том числе и в радиохимических исследованиях [1, 2], как эффективный инструмент для экспресс-анализа жидких сред. В научной литературе ежегодно публикуется ряд обзорных работ, посвященных различным аспектам создания и использования химических сенсоров [3, 4]. Одними из важнейших среди мембранных материалов для химических сенсоров являются нейтральные переносчики. Их молекулы имеют пространственную конфигурацию, состоящую из полярных групп, позволяющих удерживать потенциалопределяющий ион, и липофильных групп, которые обеспечивают хорошую растворимость в органических средах. К указанному классу мембранных материалов относится и такая обширная группа соединений, как краун-эфиры. В настоящее время в аналитической практике применяются различные потенциометрические сенсоры на основе целого ряда краун-эфиров, в частности, сенсоры на катионы щелочных и щелочноземельных металлов [5, 6]. Известны химические сенсоры для определения ионов стронция, где в качестве чувствительного вещества используется стронциевая соль моноизооктилового эфира метилфосфоновой кислоты (содержание в мембране 2.5–20.5 мас%), в качестве растворителя был выбран 1,2-дихлорэтан. Крутизна электродной функции сенсора 28.0 ± 1 мВ/pSr [7]. Также были предложены сенсоры на стронций с чувствительной мембраной на основе 5,11,17,23,29,35-гексакаликс(1,1,3,3-тетраметилбутил)-37,38,39,40,41,42-гексакис(карбоксиметокси) каликс[6]арена с поливинилхлоридной мембраной и пластификатором Дибутиладипинат (ДБА) [8]. Основные рабочие характеристики: предел обнаружения 1.9×10^{-5} М; время отклика 15 мс; селективность к ионам Na 2.5×10^{-2}, K 2.0×10^{-2}, Ca 3.5×10^{-2}. Матрицами для селективных мембранных композиций могут быть не только классические пластифицированные мембраны на основе

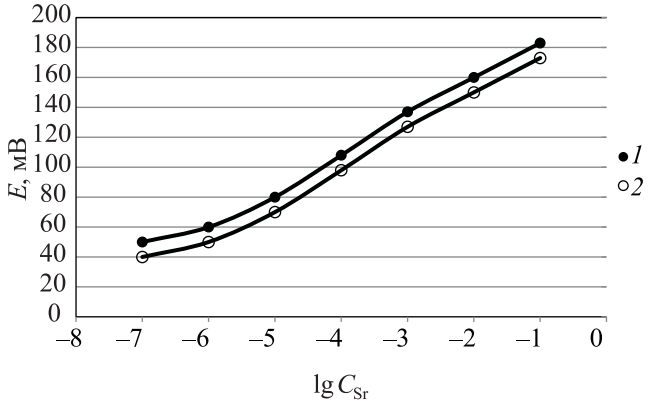


Рис. **1.** Электродная функция стронций-селективного сенсора с двумя типами мембран: *1* – макромембрана, *2* – микромембрана.

поливинилхлорида (ПВХ), но и углеродные нанотрубки, слои графена, полупроводниковые структуры [9, 10]. Целью настоящего исследования была разработка потенциометрического сенсора на ионы стронция, который может быть успешно использован в радиохимической практике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления стронций-селективного сенсора были синтезированы пленочные пластифицированные мембраны на основе краун-эфира ди-*трет*-бутилдициклогексано-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6). В процессе изготовления мембран к навеске 900 мг порошка поливинилхлорида (ПВХ) добавляли 1350 мг пластификатора – 2-нитрофенилоктилового эфира, 150 мг ДТБДЦГ18К6 и 100 мг липофильного компонента – тетрафенилбората натрия. Приготовленную смесь растворяли в 5.0–7.5 мл тетрагидрофурана (ТГФ). После тщательного перемешивания и частичного испарения растворителя смесь компонентов помещали в чашку Петри и выдерживали в эксикаторе в течение 20–24 ч. Изготовленная таким образом пленка имела толщину 300–400 мкм. Из пленки вырезали мембраны диаметром 12 мм для макросенсоров и 2 мм для микросенсоров и вклеивали полученные мембраны с помощью ТГФ в торцы ПВХ-трубок. Таким образом, были получены стронций-селективные сенсоры с мембраной на основе краун-эфира ДТБДЦГ18К6.

Потенциометрическая измерительная ячейка имела следующий вид (табл.1).

Исследуемые растворы содержали концентрации от 10^{-7} до 10^{-1} M $Sr(NO_3)_2$, а также использовали смешанные растворы нитратов стронция (0.01 M) и нитратов натрия, калия, кальция и магния (0.1 M) для определения коэффициентов селективности стронциевого сенсора. Потенциалы ячеек измеряли с помощью высокоомного иономера-милливольтметра (Mettler Toledo S20). Нитрат стронция имел квалификацию х.ч., а нитраты натрия, калия, кальция и магния – ч.д.а.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование изготовленных потенциометрических сенсоров на ионы стронция с пленочными мембранами на основе краун-эфира ДТБДЦГ18К6 проводили в измерительной ячейке объемом 50 мл. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод с раствором 0.1 M KCl. Для измерения аналитических характеристик микросенсоров использовали ячейку объемом 0.5 мл и хлорсеребряный капиллярный электрод сравнения. Первую серию измерений проводили в чистых растворах нитратов стронция. На рис. 1 и 2 показаны зависимости потенциалов ячеек от логарифма концентрации и активности ионов стронция. На рис. 1 показаны градуировочные кривые для макро- и микросенсоров на ионы стронция. Из полученных данных видно, что мембраны на основе краун-эфира ДТБДЦГ18К6 показывают высокую чувствительность к ионам стронция (рис. 1, кривые *1*, *2*). На рис. 2 показана электродная функция в координатах E–lg(a_{Sr}) для одного из сенсоров на стронций с мембраной на основе ДТБДЦГ18К6, с крутизной, близкой к теоретической (29 мВ/pSr), и пределом обнаружения 2×10^{-6} M.

Для последующей серии экспериментов нами были выбраны мембраны с лучшими характеристи-

Таблица 1. Потенциометрическая измерительная ячейка

Ag, AgCl	KCl 0.1 M	$Sr(NO_3)_2 \times 10^{-7}$–$10^{-1}$ M	мембрана на основе краун-эфира	0.1 M $SrCl_2$	Ag, AgCl
электрод сравнения		исследуемый раствор	стронций-селективный сенсор		

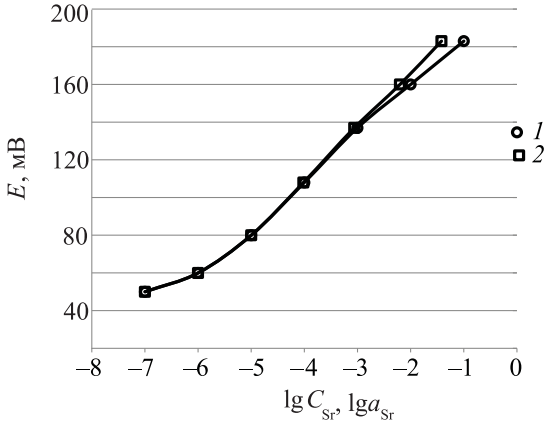


Рис. **2.** Зависимость потенциала от логарифма концентрации (*1*) или активности (*2*) для стронций-селективного сенсора с макромембраной.

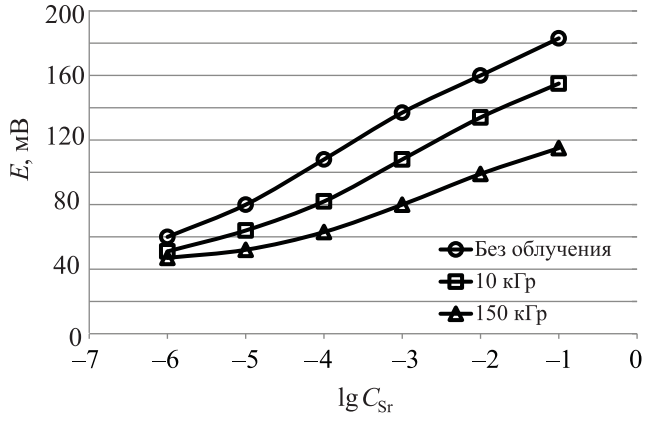


Рис. 3. Электродные функции стронций-селективного сенсора до облучения и после облучения до дозы 10 и 150 кГр.

ками по отношению к иону стронция и измерена их селективность по отношению к ионам натрия, калия, кальция, магния в смешанных растворах. На основе полученных данных были рассчитаны коэффициенты селективности для сенсора на стронций (табл. 2).

Важным параметром, влияющим на применение химических сенсоров в аналитической практике, является зависимость потенциалов стронций-селективных мембран от pH измеряемых растворов. Наши опыты по изучению влияния pH на стабильность электродных потенциалов показали, что для сенсоров с мембранами на основе краун-эфира ДТБД-ЦГ18К6 в растворах с содержанием 10^{-1}–10^{-3} моль/л $Sr(NO_3)_2$ наиболее стабильной областью является область pH от 2.0 до 6.5. Образцы стронций-селективных сенсоров были периодически тестированы (интервал 3–7 сут) в растворах нитрата стронция (10^{-7}–10^{-1} М). Было показано, что в течение 6–8 месяцев сохранялся наклон электродной функции в пределах 28 ± 2 мВ/pSr, а предел обнаружения находился в интервале 2×10^{-6}–4×10^{-6} М. Погрешность определения концентрации стронций-селективным сенсором составляет 3–4% в интервале концентраций 1×10^{-5}–1×10^{-1} М и 8–10% в интервале концентраций 2×10^{-6}–1×10^{-5} М.

Поскольку потенциометрические сенсоры на стронций были разработаны для возможности применения в радиохимических технологиях, их характеристики были изучены как до, так и после воздействия различных доз ионизирующего излучения. В работе был использован источник γ-излучения ^{60}Co (экспериментальная установка К-120000) с интенсивностью 20 кГр/ч. Две серии образцов сенсоров (по 4 образца) в результате эксперимента получили следующие дозы ионизирующего излучения: первая – 10 кГр (облучение 0.5 ч), вторая – 150 кГр (облучение 7.5 ч). После облучения были выполнены две калибровки сенсоров в растворах нитрата стронция 10^{-6}–10^{-1} моль/л при pH 2.

На рис. 3 показаны электродные функции стронций-селективных сенсоров до облучения и после облучения в зависимости от дозы. На основе полученных данных можно сделать вывод, что сенсоры практически сохраняют свою работоспособность при полученных дозах облучения ≤10 кГр. При более высоких дозах облучения (~150 кГр) электродная функция стронций-селективных сенсоров существенно ухудшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлены потенциометрические стронций-селективные сенсоры на основе краун-эфира ди-*трет*-бутилдициклогексано-18-краун-6 (ДТБД-

Таблица 2. Коэффициенты селективности для сенсора на стронций

Мешающий ион (М)	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Коэффициент селективности $K_{Sr/M}$	3.2×10^{-3}	$< 1.0 \times 10^{-3}$	1.2×10^{-2}	8.0×10^{-3}

ЦГ18К6) с пленочными ПВХ мембранами. Показано, что сенсор с мембраной, содержащей краун-эфир ДТБДЦГ18К6, обладает практически теоретической функцией с крутизной 29 мВ/pSr и пределом обнаружения 2×10^{-6} моль/л. Измерены коэффициенты селективности ($K_{Sr/X}$) сенсора к ионам натрия ($<1.0 \times 10^{-3}$), калия (3.2×10^{-3}), кальция (1.2×10^{-2}) и магния (8.0×10^{-3}). Определена область рабочего диапазона сенсоров: pH 2.0–6.5. Таким образом, разработанный стронций-селективный сенсор обладает характеристиками, превосходящими ранее известные [7, 8]. Показано, что сенсоры сохраняют свою работоспособность после воздействия ионизирующего излучения (10 кГр) и могут быть использованы для определения стронция в аналитических и радиохимических лабораториях.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00143).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zidan W.I., Ibrahim H.A., Badr Z.F.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 469–477.
2. *Kalyagin D.S., Smirnov I.V., Karavan M.D., Eremin V.V., Verkhovskaya E.A., Kalinin E.O., Ermolenko Yu.E.* // Russ. J. Appl. Chem. 2021. Vol. 94. P. 1222–1225.
3. *Михельсон К.Н., Пешкова М.А.* // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 6. С. 555–578.
4. *Janata J.* Principles of Chemical Sensors. Springer, 2009. P. 373.
5. *Бречалов А.А., Бабитова Е.С., Тимошенко В.В., Калягин Д.С., Смирнов И.В., Ермоленко Ю.Е.* // ЖАХ. 2023. Т. 78, № 1 (в печати).
6. *Ozbek O., Isildak O., Gürdere M.B., Cetin A.* // Org. Commun. 2021. Vol. 14, N 3. P. 228–239.
7. *Голубев В.Н., Пурин Б.А., Гуцол А.Д., Пантелеев В.И., Соболев И.А., Хомчик Л.М.* А.с. СССР № 987499. 1983.
8. *Gupta V.K., Ludwig R., Agarwal S.* // J. Jpn. Soc. Anal. Chem. 2005. Vol. 21, N 3. P. 293–296.
9. *Zhang H.X., Huang Z.X., Zhao P.Y., Hou Y., Guo J.J., Wu Y.C.* // Mater. Res. Express. 2019. Vol. 6, N 12. 125095.
10. *Negi G., Goswami-Giri A.S.* // Anal. Chem. Lett. 2018. Vol. 8, N 1. P. 25–34.

РАДИОХИМИЯ, 2023, том 65, № 1, с. 93–100

УДК 550.424

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ^{210}Po И ^{210}Pb В РАДИОАКТИВНО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

© 2023 г. Л. М. Шапошникова*, Н. Г. Рачкова

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28
**e-mail: shaposhnikova.l.m@ib.komisc.ru*

Поступила в редакцию 23.12.2020, после доработки 19.10.2021, принята к публикации 15.02.2022

Методом химического фракционирования образцов загрязненных радием подзолистой и аллювиально-дерновой почв установлены различия в миграционной способности ^{210}Po и ^{210}Pb, характер которых не зависел от типа почвы. Во фракциях «водорастворимая», а также в случае ^{210}Po во фракциях «обменная» (1 M CH_3COONH_4, pH 7) и «карбонатная» (1 M CH_3COONH_4, pH 5) количество радионуклидов было незначительно (менее 1% от их общей удельной активности в образцах). Наибольшая доля ^{210}Po обнаруживалась в экстрактах «оксиды и гидроксиды Fe и Mn» (0.1 M $NH_2OH{\cdot}HCl$ в 25% CH_3COOH), «органическое вещество» (30% H_2O_2 + HNO_3 до pH 2) и «аморфные силикаты» (0.2 M NaOH). Изотоп ^{210}Pb был выявлен в значимых количествах во всех миграционноспособных формах нахождения, кроме водорастворимой. Больше всего его обнаружено в экстрактах «органическое вещество» (до 19.7% от общего содержания в почвах). Во фракциях «нерастворимый остаток» доля ^{210}Po составила 72.0 и 82.8%, ^{210}Pb – 50.0 и 76.4% от их удельной активности в подзолистой и аллювиально-дерновой почвах соответственно.

Ключевые слова: полоний-210, свинец-210, последовательное химическое фракционирование, почвы, отношение удельных активностей ^{210}Po/^{210}Pb.

DOI: 10.31857/S0033831123010136, **EDN:** OHYQGN

^{210}Pb (период полураспада $T_{1/2}$ = 22.4 года) и ^{210}Po ($T_{1/2}$ = 138.4 сут) являются членами радиоактивного ряда ^{238}U. Они вносят заметный вклад в облучение человека от естественных источников [1, 2]. В отличие от многих других радионуклидов уранового семейства ^{210}Pb и ^{210}Po образуются из радиоактивного газа ^{222}Rn ($T_{1/2}$ = 3.823 сут). Продукты его распада в дальнейшем с атмосферными выпадениями возвращаются в почву, воду и другие объекты, оседают с дисперсными частицами на поверхности растений [3]. Множественность путей миграции радионуклидов и крайне высокая подвижность газообразного ^{222}Rn осложняют прогнозирование поведения ^{210}Pb и ^{210}Po в окружающей среде, что подтверждается скудностью информации об их состоянии и биологической доступности в природных комплексах и агроэкосистемах [4].

В естественных условиях мощным источником вышеуказанных радионуклидов является природный радиогеохимический фон, в частности урановые аномалии и месторождения руд с содержанием минералов фосфора, свинца и редкоземельных металлов, зоны геологических разломов с интенсивным выходом радона и т.д. [5]. Распространенными техногенными источниками ^{210}Pb и ^{210}Po являются продукты сжигания ископаемого топлива и радиоактивные отходы предприятий добывающей промышленности, содержащие ^{238}U и ^{226}Ra [6]. В объектах внешней среды в зонах с повышенным фоном радиации, связанным с присутствием урана и его дочерних продуктов, содержание радионуклидов существенно повышено [7–9]. В этих условиях биоаккумуляция ^{210}Po и ^{210}Pb и их миграция в среды, сопредельные с загрязненной почвой, во многом зависят от происходящих в почвенной среде сорбционно-десорбционных взаимодействий, изучить которые можно посредством последовательных процедур экстракции, моделирующих эти процессы [10].

Таблица 1. Физико-химические характеристики загрязненных почв

Физико-химический показатель	Подзолистая почва	Аллювиально-дерновая почва
pH почвенного раствора	3.53–5.63	5.00–7.10
N, %	0.05–0.47	0.35–0.41
C, %	7.4–31.5	4.35–6.1
ОВ, %	до 8.2	до 9.3
Fe, мг/кг	4950–39500	6850–29000
Mn, мг/кг	243–2874	230–1100
Al, мг/кг	5800–22500	4650–15000
Fe_2O_3, % (по Тамму)	0.34–2.6	0.16–1.40
Al_2O_3, % (по Тамму)	0.33–1.14	0.12–0.30

Целью данной работы было определение содержания и форм нахождения ^{210}Po и ^{210}Pb в загрязненных отходами производства по добыче радия почвах с применением экстракционных методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В северотаежной подзоне Республики Коми локальные участки, загрязненные в результате добычи радия из минерализованных пластовых вод, появились в 1930–1950-е гг. [11]. Поскольку ^{226}Ra характеризуется длительным периодом полураспада (1600 лет), то до настоящего времени его удельная активность в почве этих площадок сохраняется повышенной по сравнению с соответствующими фоновыми величинами [7].

Ход работы. Для проведения исследования отобрали образцы верхнего слоя (0–20 см) грунта на двух радиоактивно загрязненных участках. На каждом участке отбирали по 10–15 образцов, по 5 из которых были исследованы на формы нахождения ^{210}Po и ^{210}Pb. Пробы почв высушивали в течение нескольких дней на воздухе, измельчали, просеивали через сито 1 мм, герметично упаковывали в пластиковые пакеты, выдерживали не менее 3 недель. За это время короткоживущие изотопы свинца и полония полностью распадались, а количеством вновь образовавшихся, с учетом длительности распада ^{226}Ra, можно было пренебречь.

В образцах почв определяли удельные активности (УА) ^{226}Ra, ^{210}Po и ^{210}Pb, анализировали формы нахождения ^{210}Po и ^{210}Pb. Физико-химический анализ почвенных образцов проводили в Экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Экспериментальные участки. Первая экспериментальная площадка с подзолистой почвой располагалась в смешанном лесу вдали от водотоков. Она была загрязнена промышленными отходами, которые в технологическом процессе использовались в качестве сорбента радия. Техногенный слой толщиной около 20 см находился под маломощной подстилкой. Образцы грунта представляли собой смесь почвы и техногенного материала. Второй участок с аллювиально-дерновой почвой располагался в речной пойме. В годы деятельности радиевого производства он служил площадкой сброса отработанных пластовых вод. Физико-химические характеристики почв в пределах загрязненных участков (для разных типов почв) сильно варьировали (табл. 1).

Определение форм нахождения ^{210}Po и ^{210}Pb в почвах. Формы нахождения ^{210}Po и ^{210}Pb определяли методом химического фракционирования по модифицированной схеме Tessier [12, 13]. Из образцов последовательно экстрагировали фракции: I – «водорастворимая» (перемешивание с $H_2O_{дист}$ в течение 24 ч при 25°C); II – «обменная» (1 M CH_3COONH_4, pH 7, 24 ч при 25°C); III – «карбонаты» (1 M CH_3COONH_4, pH 5, 8 ч при 25°C); IV – «полуторные оксиды и гидроксиды» (0.1 M $NH_2OH{\cdot}HCl$ в 25% CH_3COOH, 6 ч при 60°C); V – «органическое вещество» (30% H_2O_2 + HNO_3 до pH 2, 3 ч при 85°C); VI – «аморфные силикаты» (0.2 M NaOH, 40 мин при 80°C). Твердый остаток после проведения экстракции считали фракцией VII – «нерастворимая». Вклад экстрактов в общую УА радионуклида рассчитывали как долю от суммы его содержаний в каждой из фракций.

Определение удельной активности ^{210}Po и ^{210}Pb. Удельную активность ^{210}Po и ^{210}Pb в образцах почв и экстрактах определяли α-β-радиометрически

после спонтанного электрохимического осаждения из солянокислых растворов на никелевых дисках [14, 15]. УА ^{210}Pb определяли по содержанию ^{210}Bi в условиях радиоактивного равновесия, так как β-частицы ^{210}Bi характеризуются более высокой энергией по сравнению с β-частицами ^{210}Pb, а висмут эффективнее осаждается на никелевый диск [15].

Основными этапами радиохимической подготовки образцов почв были [14] сплавление воздушно-сухой навески с Na_2O_2, выщелачивание гидроксидов концентрированной HCl, осаждение и отделение осадка кремнекислоты. Далее в фильтрате раствором NH_4OH (без CO_2) при pH 9–10 осаждали гидроксид железа(III). Совместно с ним осаждаются изотопы U, Th, Po, Pb, Bi [16]. Гидроксиды радия остаются в фильтрате и таким образом отделяются от указанных элементов [17]. Отделенный осадок гидроксида железа растворяли в горячей 2 н. HCl. Электрохимическому осаждению ^{210}Po мешает избыток Fe^{3+}, для его восстановления до Fe^{2+} в раствор добавляли аскорбиновую кислоту. Затем в него опускали фторопластовые ячейки с никелевыми дисками. Диски предварительно обезжиривали, освобождали от оксидной пленки обработкой 2 н. HNO_3, промывали дистиллированной водой и просушивали.

Осаждение радиоизотопов ^{210}Po и ^{210}Bi проводили при скорости вращения мешалки 50–60 об/мин из раствора объемом 100 мл (концентрация по HCl ≈ 0.75 н.) при 80°C и времени осаждения 4 ч. Авторами работы [14] экспериментально установлено, что при этих условиях на никелевые диски в среднем осаждается 96 ± 4 % ^{210}Po и практически столько же ^{210}Bi. Изотопы U и Th при этом остаются в растворе [16]. После электрохимического осаждения никелевый диск промывали дистиллированной водой, высушивали и проводили одновременные измерения скорости счета α- и β-частиц на установке малого фона УМФ-2000 в течение 30 мин. Значения минимальной измеряемой активности образцов за время измерения 1000 с составляли по α-излучению не более 0.01 Бк, по β-излучению – не более 0.1 Бк. Предел допускаемой относительной погрешности измерений – 15%. В качестве рабочих эталонов использовали источник α-излучения на основе смеси изотопов ^{238,239,242}Pu и источник β-излучения с радионуклидами ^{90}Sr + ^{90}Y.

В экстрактах определение ^{210}Pb и ^{210}Po начинали со стадии осаждения и растворения гидроксидов. Предварительно экстракты упаривали с последующим «мокрым» озолением остатка при температуре не более 80°C. Электрохимическое осаждение ^{210}Po и ^{210}Bi (^{210}Pb) проводили согласно вышеуказанной схеме.

Расчет удельной активности ^{210}Pb [$A_{уд}(^{210}Pb)(t_0)$, Бк/кг] производили на дату отбора образцов t_0 и вычисляли по формуле

$$A_{уд}(^{210}Pb)(t_0) = \\ = (NK\{\exp[-\lambda(^{210}Bi)(t_2 - t_1)]\}\{\exp[-\lambda(^{210}Pb)(t_1 - t_0)]\})/m\varepsilon,$$

где N – число β-импульсов за вычетом фона, имп/мин; K – коэффициент пересчета имп/мин в Бк; $\lambda(^{210}Bi)$ – постоянная распада ^{210}Bi (0.138 сут$^{-1}$); $\lambda(^{210}Pb)$ – постоянная распада ^{210}Pb (0.000086 сут$^{-1}$); m – масса навески, г; ε – эффективность регистрации β-частиц; $(t_2 - t_1)$ – промежуток времени между датой измерения на приборе t_2 и датой осаждения ^{210}Bi на никелевые диски t_1, сут; $(t_1 - t_0)$ – промежуток времени между датой осаждения ^{210}Bi на никелевые диски t_1 и датой отбора образца t_0, сут.

Так как до момента осаждения ^{210}Bi на никелевом диске ^{210}Pb присутствовал в анализируемом образце, то в формуле для расчета ^{210}Pb по ^{210}Bi имеется поправка $\{\exp[-\lambda(^{210}Pb)(t_1 - t_0)]\}$, учитывающая распад ^{210}Pb за время от даты отбора пробы t_0 до момента осаждения ^{210}Bi на никелевый диск t_1. Если времени от отбора до осаждения прошло менее 100 сут, то $\{\exp[-\lambda(^{210}Pb)(t_1 - t_0)]\} \approx 1$ и влиянием распада ^{210}Pb можно пренебречь с учетом его длительного $T_{1/2}$.

При расчете УА ^{210}Po необходимо было учесть увеличение его УА в счетном образце за счет распада ^{210}Pb (^{210}Bi) с момента отбора образца и в то же время снижение УА ^{210}Po за счет его собственного распада. Поэтому удельную активность ^{210}Po [$A_{уд}(^{210}Po)(t_0)$, Бк/кг], приведенную к дате отбора t_0, рассчитывалась как

$$A_{уд}(^{210}Po)(t_0) = (A_{уд}(^{210}Po)(t_1) - A_{уд}(^{210}Pb)(t_0) \\ \{1 - \exp[-\lambda(^{210}Po)(t_1 - t_0)]\})/\exp[-\lambda(^{210}Po)(t_1 - t_0)], \\ A_{уд}(^{210}Po)(t_1) = NK/m\varepsilon,$$

где $A_{уд}(^{210}Po)(t_1)$ – УА ^{210}Po на дату осаждения t_1; $A_{уд}(^{210}Pb)(t_0)$ – УА ^{210}Pb на дату отбора образца t_0; N – число α-импульсов за вычетом фона, имп/мин; K – коэффициент пересчета имп/мин в Бк; $\lambda(^{210}Po)$ –

Таблица 2. Отношения УА изотопов ^{210}Po, ^{210}Pb и ^{226}Ra в образцах верхнего слоя загрязненных почва [a]

Отношение УА	Подзолистая почва				Аллювиально-дерновая почва			
	x	med	S_d	n	x	med	S_d	n
^{210}Po/^{210}Pb	2.63	2.17	2.07	11	2.08	1.38	1.95	15
^{210}Po/^{226}Ra	1.85	1.47	1.35	11	2.33	1.22	1.84	15
^{210}Pb/^{226}Ra	1.07	1.01	0.90	11	1.09	0.83	0.74	15

[a] x – среднеарифметическое значение, med – медианное значение; S_d – стандартное отклонение, n – количество образцов.

постоянная распада ^{210}Po (0.005 сут$^{-1}$); m – масса навески, г; ε – эффективность регистрации α-частиц; $(t_1 - t_0)$ – промежуток времени между датой осаждения ^{210}Po на никелевые диски и датой отбора образца, сут.

Для контроля чистоты осаждения ^{210}Bi через 5 сут после электрохимического осаждения никелевые диски повторно пересчитывали. Разница между расчетными и экспериментально полученными количествами импульсов не превышала пределов допускаемой относительной погрешности метода измерений.

Определение удельной активности ^{226}Ra. УА ^{226}Ra в образцах почв измеряли на гамма-спектрометрическом комплексе с программным обеспечением «Прогресс». Время измерения образцов составляло 30 мин. Минимальная детектируемая активность по паспорту – 8 Бк/кг. В качестве контрольного образца использовали источник ^{137}Cs + ^{40}K.

Описательная статистика. Статистическую обработку результатов проводили в программе Statistica 6.1 (StatSoft Inc.). Все измерения проводили в 3-кратных повторностях. Описательную статистику рассчитывали при доверительном интервале 95%. Статистическую связь между показателями оценивали на основе коэффициентов корреляции Спирмена. Достоверность различий оценивали по U-критерию Манна–Уитни. Значения УА всех изотопов приводятся в расчете на воздушно-сухую навеску.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ранних исследованиях были найдены повышенные концентрации ^{226}Ra в исследуемых почвах и показана значительная вариабельность уровня их загрязнения по площади участков [7]. В отобранных нами образцах УА ^{226}Ra варьировали в пределах 0.03–116 Бк/г для подзолистой и 0.02–40.0 Бк/г для аллювиально-дерновой почв. Повышенные концентрации ^{226}Ra обусловливали значительное содержание продуктов его распада в почвах. Так же как и в случае с материнским радионуклидом, содержания ^{210}Po и ^{210}Pb в грунте существенно варьировали. Так, значения УА ^{210}Po в образцах подзолистой почвы изменялись от 0.11 до 33.7 Бк/г, ^{210}Pb – от 0.08 до 83.0 Бк/г. Для аллювиально-дерновой почвы диапазоны вариации этих показателей были меньше и составили 0.11–19.0 и 0.13–15.6 Бк/г соответственно. Удельные активности ^{210}Po и ^{210}Pb были функционально связаны с концентрациями ^{226}Ra. Коэффициенты корреляции (r) между УА ^{226}Ra и ^{210}Po составили 0.98 ($p \le 0.05$) в случае подзолистой и 0.68 ($p \le 0.05$) в случае аллювиально-дерновой почвы, между УА ^{226}Ra и ^{210}Pb для соответствующих почв – 0.95 и 0.99 ($p \le 0.05$). Статистическая связь между УА ^{210}Po и ^{210}Pb также была значимой ($p \le 0.05$), коэффициенты корреляции между УА указанной пары радионуклидов составили 0.91 для подзолистой и 0.67 для аллювиально-дерновой почв.

Соотношения между удельными активностями ^{210}Po, ^{210}Pb и ^{226}Ra свидетельствовали о смещении равновесия между радионуклидами в образцах загрязненных почв (табл. 2). В случае подзолистой почвы средние и медианные значения отношений удельных активностей отличались незначительно. Для аллювиально-дерновой почвы медианы были ниже, но в целом общее представление о соотношении УА радионуклидов в почве не меняли. Значительные отклонения от средних и медианных значений мы наблюдали только в отдельных образцах. Согласно полученным данным, УА ^{210}Po в подавляющем большинстве образцов превышали соответствующие значения для ^{210}Pb и ^{226}Ra. Отношения УА для пары ^{210}Pb/^{226}Ra в случае почв обоих типов были близки к 1. Данные литературы свидетельствуют [5, 18, 19], что дисбаланс в отношениях УА ^{210}Po/^{210}Pb является характерным для почв, мо-

жет отличаться для разных почвенных слоев и указывает на процессы мобилизации радионуклидов. Максимальные значения УА изотопов часто наблюдаются в органогенном горизонте [3, 5, 18, 20]. С одной стороны, есть данные [5], что для гумусового слоя почв наиболее свойственны отношения УА ^{210}Po/^{210}Pb меньше единицы. Заметим, что это же характерно и для радионуклидного состава атмосферных выпадений. С другой стороны, имеются сведения [18], что в органическом и минеральном слоях бореальных лесных почв соотношение УА ^{210}Po/^{210}Pb близко к единице, а в слое подстилки наблюдается явный избыток ^{210}Po, свидетельствующий о рециркуляции радионуклида из корневой зоны в поверхностные почвенные слои. Так, в работе [21] показано, что в почвенном слое 0–5 см УА ^{210}Po может в несколько раз превышать его содержание в нижележащих слоях почвы, а в работе [18] приводятся данные отношений УА ^{210}Po/^{210}Pb в слое лесной подстилки, достигающие значения 2.5, которые ниже по профилю почв между собой выравниваются. Учитывая, что в своей работе мы отбирали только верхний слой почвы и не исследовали нижележащие горизонты, и опираясь на приведенные данные литературы, мы считаем вполне вероятными полученные нами значения отношений УА ^{210}Po/^{210}Pb.

Подвижность ^{210}Po и ^{210}Pb в загрязненных природных комплексах характеризует их способность участвовать в процессах распределения в почвенном профиле и определяет интенсивность миграции этих изотопов в сопредельные среды в разных формах нахождения. Так, изотопы свинца сорбируются почвой в катионной (Pb^{2+}) и анионной $Pb(OH)^-$ формах. ^{210}Pb активно связывается с глинистыми минералами, включается в состав оксидов Mn, гидроксидов Fe и Al, устойчивых комплексов с гумусовыми соединениями, прочно сорбируется органическим веществом почвы [22, 23]. Результаты нашего исследования подтвердили эти данные о формах нахождения ^{210}Pb в радиоактивно загрязненных почвах Республики Коми и показали в целом сходное распределение радионуклида в последовательно выделенные из почв обоих типов экстракты (рис. 1). Менее всего он экстрагировался дистиллированной водой. Доля водорастворимого ^{210}Pb в исследованных почвах составила менее 1%. Из миграционноспособных форм нахождения больше всего его обнаруживалось во фракциях «органическое вещество» – 19.7 и 11.5% от общего содержания радионуклида в подзолистой и аллювиально-дерновой почвах соответственно. В целом подвижность ^{210}Pb в почве подзолистого типа была выше. Практически во всех фракциях, выделенных из нее, содержание радионуклида было больше, чем в экстрактах из аллювиально-дерновой почвы, хотя различия не всегда были достоверны. В нерастворимых остатках образцов подзолистой и аллювиально-дерновой почв сохранялось в среднем 50.0 и 76.4% от общего содержания ^{210}Pb соответственно.

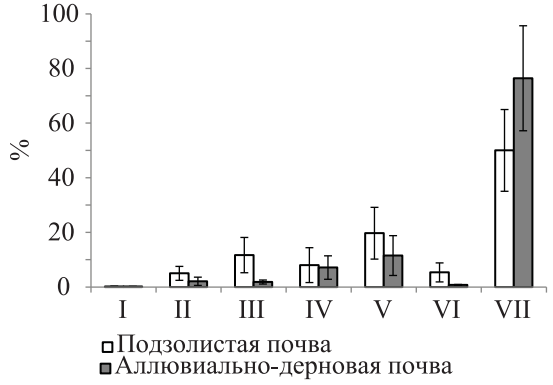


Рис. 1. Относительное содержание (% от общей УА) ^{210}Pb в экстрактах, последовательно выделенных из радиоактивно загрязненных почв. Фракции: I – «водорастворимая», II – «обменная», III – «карбонатная», IV – «оксиды и гидроксиды Fe и Mn», V – «органическое вещество», VI – «аморфные силикаты», VII – «нерастворимая»; то же на рис. 2 и 3.

В процессах образования форм нахождения ^{210}Po в загрязненных почвах, как и для многих других радионуклидов, важную роль играет их кислотность. В кислой среде полоний находится в виде катионов, при pH 2–5 может образовывать псевдоколлоиды. При увеличении pH соединения радионуклида гидролизуются с образованием молекулярной формы гидроксида полония и его отрицательно заряженного коллоида. Еще одной характерной особенностью ^{210}Po является способность к комплексообразованию, что обусловливает его сорбцию органическим веществом и илистой фракцией почвы, вместе с которыми радионуклид мигрирует в почвах [3, 22].

Согласно полученным нами данным, распределение ^{210}Po и ^{210}Pb в почвенных экстрактах отличалось (рис. 2). Меньше всего ^{210}Po обнаруживался во фракциях «водорастворимая», «обменная» и «карбонатная». В среднем суммарная доля радио-

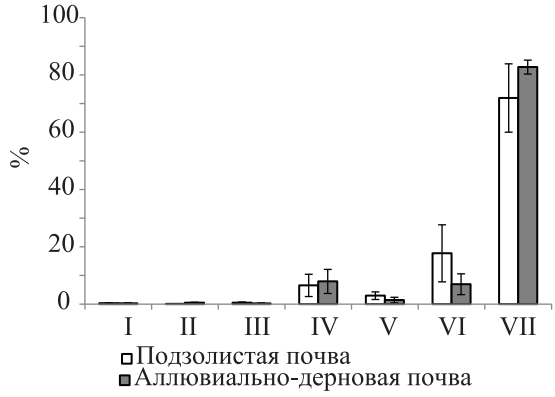


Рис. 2. Относительное содержание (% от общей УА) ^{210}Po в экстрактах, последовательно выделенных из радиоактивно загрязненных почв.

нуклида в них составила 0.84 ± 0.21% от его общего содержания в подзолистой и 0.99 ± 0.45% в аллювиально-дерновой почвах. Дальнейшая обработка образцов десорбирующими растворами показала повышенный выход радионуклида, однако разные типы почв по доле полония во фракциях достоверно не различались. Так, во фракции «оксиды и гидроксиды Fe и Mn» обнаружилось в среднем 6.52 и 7.91% от общего содержания радионуклида в подзолистой и аллювиально-дерновой почвах соответственно. В составе экстракта «органическое вещество» содержание радионуклида составило 2.95 и 1.39 %, «аморфные силикаты» – 17.7 и 6.62% его УА в почвах. В нерастворимых остатках почвенных образцов содержалось наибольшее количество полония. От его общего содержания оно составило в среднем 72.0% в подзолистой и 82.8% в аллювиально-дерновой почвах, что выше соответствующих показателей, характерных для ^{210}Pb.

Сравнительный анализ отношений УА ^{210}Po/^{210}Pb в отдельных почвенных экстрактах свидетельствует о преобладании в них одного из радиоизотопов. Так, несмотря на то, что оба радионуклида в тех или иных количествах обнаруживались во фракциях «оксиды и гидроксиды Fe и Mn», «органическое вещество» и «аморфные силикаты» (рис. 1 и 2), отношения УА ^{210}Po/^{210}Pb в этих экстрактах свидетельствовали о различиях в химическом поведении радионуклидов. При обработке почвы 30%-ной H_2O_2 («органическая фракция») в фазу экстрагента в долевом выражении переходило примерно в 3 раза больше ^{210}Pb, чем ^{210}Po. Судя по отношению УА ^{210}Po/^{210}Pb, десорбирующий эффект от такого окисления был одинаковым для обоих типов почв. Поскольку содержание радиоактивного свинца в исходных почвенных образцах ниже, чем полония, то можно предположить более активное поглощение ^{210}Pb органическим веществом почв. Материалы публикаций [18, 23] свидетельствуют о том, что помимо органического вещества удельная активность ^{210}Pb статистически связана с содержанием в почве Fe, Al и Mn. По данным литературы [24], значительные количества ^{210}Pb обнаруживаются в кислотнорастворимой (в среднем 21.2 ± 1.6%) и в восстановленной химических фракциях (в среднем 11.8 ± 1.7%), экстрагированных из почв, что позволило авторам предположить связывание ^{210}Pb в почвах с карбонатами и полуторными оксидами. Эти данные согласуются с результатами наших экспериментов. В восстановительной среде (при действии раствора 0.1 M $NH_2OH{\cdot}HCl$ в 25%-ной CH_3COOH) относительные доли ^{210}Pb и ^{210}Po в выделенном экстракте были близки и находились в пределах 6.52–8.03% (рис. 1 и 2), что предполагает связь указанных радионуклидов с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, содержащимися в почвах (табл. 1). Значения УА ^{210}Po в этой фракции были в среднем в 4.7–6.4 раза больше по сравнению с УА ^{210}Pb, что несколько больше отношения УА ^{210}Po/^{210}Pb в исходных загрязненных почвах. В целом это сопоставление указывает в пользу большей склонности ^{210}Po к связыванию с оксидами и гидроксидами Fe и Mn. В работе [25] ^{210}Pb и ^{210}Po показали сходное поведение в почвах: их содержание в оксидах и остатках превышало 80%. Отсутствие значительной адсорбции на таких почвенных сорбентах как SiO_2 и $CaCO_3$ авторы объясняют тем, что оксиды Mn и Fe окисляют ^{210}Pb и ^{210}Po сильнее. Возможность адсорбции ^{210}Po на сорбентах MnO_2-СТА показана в работе [26]. В публикации [27] была показана тесная связь ^{210}Po в почвах с карбонатами. Во фракции «карбонаты» мы обнаруживали более высокую УА ^{210}Pb, нежели ^{210}Po.

В раствор 0.2 M NaOH ^{210}Pb и ^{210}Po лучше выделялись из образцов загрязненной подзолистой почвы (рис. 1 и 2). В долевом выражении полоний экстрагировался в эту фракцию значительно интенсивнее, чем свинец – в среднем в 11.2 раза сильнее в аллювиально-дерновой и 21.8 раз в подзолистой почвах (рис. 3). Водорастворимая форма ^{210}Po также характеризовалась большей (в среднем в 1.9–3.8 раза) УА по сравнению с аналогичной у ^{210}Pb,

что предполагает превосходящую биологическую доступность полония. Оценка эффективности экстракции радионуклидов раствором CH_3COONH_4 с pH 7 дает неоднозначный результат. Он зависел от типа исследуемых почв и может быть обусловлен различиями их физико-химического состава и уровня радионуклидного загрязнения. Так, из образцов подзолистой почвы в обменную фракцию выделялось в абсолютном значении удельной активности больше ^{210}Pb, а из аллювиально-дерновой – ^{210}Po. В долевом выражении это количество полония было невелико (<1%), а доля свинца составила заметную величину – в среднем 5.0 и 2.1% от его общего содержания соответственно. Таким образом, извлечение ^{210}Pb из подзолистой почвы было более существенным. Решающим фактором здесь могло стать различие в кислотности подзолистой и аллювиально-дерновой почв (табл. 1).

Таким образом, исследование форм нахождения ^{210}Po и ^{210}Pb в образцах подзолистой и аллювиально-дерновой почв, загрязненных в результате деятельности радийдобывающего предприятия, методом последовательного химического фракционирования позволило нам установить различную миграционную способность ^{210}Po и ^{210}Pb в почвах вне зависимости от их типа. Так, относительно высокие концентрации ^{210}Po были выявлены во фракциях «оксиды и гидроксиды Fe и Mn», «органическое вещество» и «аморфные силикаты». ^{210}Pb в почвах был более подвижен и обнаруживался во всех фракциях, за исключением водорастворимой, в значимых количествах. В нерастворимых остатках подзолистой и аллювиально-дерновой почв сохранялось в среднем 50.0 и 76.4% от его общего содержания в соответствующих образцах. В то же время для ^{210}Po эти значения составили 72.0 и 82.8%, что указывает на более низкую миграционную способность полония по сравнению с изотопом свинца и позволяет объяснить более высокое его содержание в исследуемых образцах, о чем свидетельствовало сопоставление отношений УА ^{210}Po/^{210}Pb. В качестве контрольного оценочного показателя миграционной способности радионуклидов может стать изучение их биологического поглощения из этих почв.

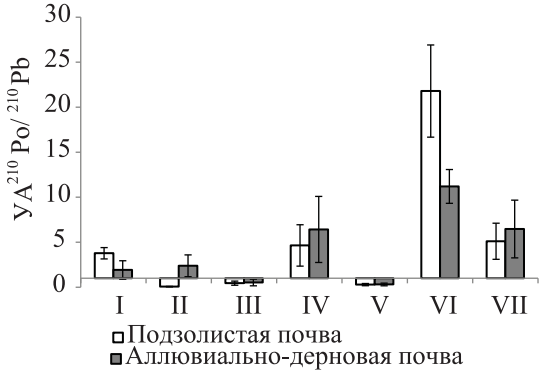


Рис. 3. Отношение УА ^{210}Po/^{210}Pb в экстрактах, последовательно выделенных из загрязненных почв. Ось абсцисс диаграммы проходит через равновесное значение отношения УА ^{210}Po/^{210}Pb, равное 1.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены в рамках ГЗ ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН N АААА-А18-118011190102-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пучкова Е.В., Богданова О.Г.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 2. С. 183–191.
2. *Венунатан Н., Нарайана И.* // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 5. С. 478–480.
3. *Persson B.R.R., Holm E.* // J. Environ. Radioact 2011. Vol. 102. P. 420–429. https://doi:10.1016/j.jenvrad.2011.01.005
4. *Санжарова Н.И., Фесенко С.В., Шубина О.А., Исамов Н.Н. (мл.), Санжаров А.И.* // Радиационная биология. Радиоэкология. 2009. Т. 49, № 3. С. 268–276.
5. *Бахур А.Е., Мануилова Л.И., Овсянникова Т.М.* // АНРИ. 2009. N 1. С. 29–40.
6. *Jia G.* // Appl. Radiat. Isot. 2018. Vol. 137. P. 12–17. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.02.019
7. *Носкова Л.М., Шуктомова И.И.* // Экология. 2009. № 1. С. 73–76. https://doi.org/10.1134/S1067413610050073
8. *Рачкова Н.Г., Шапошникова Л.М.* // Геохимия. 2020. № 6. С. 599–608. https://doi.org/10.31857/S0016752520050106
9. *Chao J.H., Chuang C.Y.* // Appl. Radiat. Isot. 2011. Vol. 69. P. 261–267.

10. *Heltai G., Gyori Z., Fekete I., Halasz G., Kovacs K., Takacs A., Boros N., Horvath M.* // Microchem. J. 2018. Vol. 136. P. 85–93.
11. *Таскаев А.И., Кичигин А.И.* Водный промысел: производство радия в Республике Коми. Сыктывкар, 2002. 30 с.
12. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* //Anal. Chem. 1979. Vol. 51, N 7. P. 844–851.
13. *Klemt E., Spasova Y., Zibold G.* // Environmental Radioactivity in the Arctic and Antarctic: Proc. 15th Conf. St. Petersburg, 2002. P. 67–70.
14. *Адамова Л.И., Таскаев А.И.* // Миграция и биологическое действие естественных радионуклидов в условиях северных биогеоценозов. Сыктывкар, 1980. С. 64–71.
15. *Blanchard R.L.* // Anal. Chem. 1966. Vol. 38. P. 189–192.
16. *Скоробогатов Г.А., Тимофеев С.А., Кузин В.И., Кадука М.В., Швыдко Н.С., Гончарова Ю.Н.* // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 5. С. 458–463.
17. *Бекман И.Н.* Радиохимия. Т. 2: Радиоактивные элементы: Учеб. пособие. М.: ОнтоПринт, 2014. 400 с.
18. *Vaaramaa K., Aro L., Solatie D., Lehto J.* // Sci. Total Environ. 2010. Vol. 408. P. 6165–6171.
19. *Bister S., Birkhan J., Lüllau T., Bunka M., Solle A., Stieghorst C., Riebe B., Michel R., Walther C.* // J. Environ. Radioact. 2015. Vol. 144. P. 21–31.
20. *Brown J.E., Gjelsvik R., Roos P., Kalas J.A., Outola I., Holm E.* // J. Environ. Radioact. 2011. Vol. 102. P. 430–437. https://doi:10.1016/j.jenvrad.2010.06.016
21. *Karunakara N., Avadhani D.N., Mahesh H.M., Somashekarappa H.M., Narayana Y., Siddappa K.* // J. Environ. Radioact. 2000. Vol. 51. P. 349–362.
22. *Алексахин Р.М., Архипов Н.П., Бархударов Р.М., Василенко И.Я., Дричко В.Ф., Иванов Ю.А., Маслов В.И., Маслова К.И., Никифоров В.С., Поликарпов Г.Г., Попова О.Н., Сироткин А.Н., Таскаев А.И., Тестов Б.В., Титаева Н.А., Февралева Л.Т.* Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Под ред. Р.М. Алексахина. М.: Наука, 1990. 368 с.
23. *Торшин С.П., Смолина Г.А.* Биогеохимия радионуклидов. М.: ИНФРА-Москва, 2016. 319 с.
24. *Virtanen S., Vaaramaa K., Lehto J.* // Appl. Geochem. 2013. Vol. 38. P. 1–9. http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.08.004
25. *Al-Masri M.S., Amin Y., Khalily H., Al-Masri W., Al-Khateeb Y.* // J. Environ. Radioact. 2021. Vols. 229–230. Article 106538.
26. *Semenishchev V.S., Tomashova L.A., Titova S.M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 327, N 2. P. 997–1003.
27. *Le T.-H.-H., Michel H., Champion J.* // J. Environ. Radioact. 2019. Vols. 199–200. P. 1–6.