

ISSN 0033-8311

Том 65, Номер 6

Ноябрь - Декабрь 2023



РАДИОХИМИЯ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 6, 2023

| | |
|---|-----|
| Сравнительный анализ экспериментальных данных по сублимации карбонитридов урана и уран-циркониевых карбонитридов при высоких температурах <i>Г. С. Булатов, К. Э. Герман</i> | 503 |
| Сравнительный анализ окисления UN и UO ₂ в воздухе и гемиоксиде азота <i>М. И. Волгин, С. А. Кулюхин, Ю. М. Неволин</i> | 512 |
| Изучение химической устойчивости фосфата Sr _{0.5} Zr ₂ (PO ₄) ₃ со структурой коснарита в различных средах <i>Л. С. Алексеева, А. В. Нохрин, А. И. Орлова, М. С. Болдин, А. В. Воронин, А. А. Мурашов, В. Н. Чувильдеев</i> | 518 |
| Экстракционные свойства полифосфорилированных пиридинов в азотнокислых средах <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, Г. В. Костикова, А. М. Федосеев, О. И. Артюшин, В. К. Брель</i> | 526 |
| Экстракция актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов фосфорилированными пиразинами <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, О. И. Артюшин, Е. В. Смирнова, Г. В. Костикова, А. М. Федосеев, В. К. Брель</i> | 532 |
| Влияние облучения на стабильность экстракционных смесей на основе карбоната метилтри- <i>n</i> -октиламмония <i>А. С. Обьедков, И. А. Большакова, Е. В. Белова, Г. В. Костикова, О. А. Райтман, С. И. Степанов</i> | 538 |
| Сорбция ионов Sr(II) трикальцийфосфатом в присутствии гуминовых кислот <i>А. А. Иошин, И. В. Волков, Е. В. Поляков</i> | 546 |
| «2+1 _Б » трикарбонильные комплексы технеция-99m и рения с N ₂ N'-бидентатными лигандами и метил-2-(децилтио)-6-изоцианогексаноатом <i>А. Е. Мирославов, В. В. Кузьмин, А. П. Сахоненкова, М. Ю. Тюпина, Г. В. Сидоренко, А. Р. Кочергина, В. А. Полукеев</i> | 557 |
| Автоматизированный модуль синтеза L-[¹¹ C-метил]метионина: дизайн, характеристики и эффективность использования в ПЭТ <i>О. Ф. Кузнецова, В. В. Орловская, Д. Д. Ваулина, В. Ю. Оболенцев, А. С. Демьянов, Р. Н. Красикова</i> | 565 |
| Получение меченного тритием ванкомицина и исследование его адсорбции на наноалмазах <i>Т. Шэнь, М. Г. Чернышева, Г. А. Бадун</i> | 575 |
| Влияние температуры и поглощенной дозы на скорость образования и состав газообразных продуктов радиолитического разложения нефтеселитовой породы <i>Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев, Н. Гасаналиева</i> | 584 |
| Физико-химические механизмы сезонных колебаний растворенного ¹³⁷ Cs в поверхностных водах: Фукусима и Чернобыль <i>А. В. Коноплев</i> | 593 |

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО СУБЛИМАЦИИ КАРБОНИТРИДОВ УРАНА И УРАН-ЦИРКОНИЕВЫХ КАРБОНИТРИДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. Г. С. Булатов*, К. Э. Герман**

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

Поступила в редакцию 01.03.2023, после доработки 13.09.2023, принята к публикации 14.09.2023

Настоящий обзор посвящен сравнению новых экспериментальных данных по сублимации уран-циркониевых карбонитридов с различным содержанием углерода, азота и примесей кислорода при высоких температурах (1700–2300 К), полученных нами за последние 2 года, с ранее опубликованными данными по сублимации карбонитридов урана, полученными как нами, так и другими авторами методом масс-спектрометрического и некоторых других методов термодинамического анализа. Основное внимание уделено рассмотрению состава газовой фазы и аналитическим зависимостям парциальных давлений ее компонентов от температуры, а также химическому механизму и теплотам сублимации. Главная особенность процесса сублимации всех материалов на основе карбонитрида урана (как чистого, так и легированного цирконием) заключается в его неконгруэнтном характере, обусловленном потерей азота, что приводит к смещению их составов в сторону фазы с большим содержанием углерода. Рассмотрены химические механизмы сублимации карбонитридов обоих типов, согласно которым примеси кислорода в этих материалах приводят к появлению в газовой фазе оксидных компонентов UO , UO_2 и CO и дополнительному выделению азота. Введение циркония в карбонитрид урана и увеличение содержания углерода в нем приводит к снижению парциальных давлений монооксида урана и азота, что повышает термостабильность этого инновационного топливного материала.

Ключевые слова: высокотемпературное ядерное топливо, карбонитриды урана, уран-циркониевые карбонитриды, газовая фаза, парциальные давления, кислород, температура

DOI: 10.31857/S0033831123060011, **EDN:** NXNPLD

ВВЕДЕНИЕ

Создание энергонапряженных ядерных энергетических установок (высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов (ВТГР) и термоэмиссионных преобразователей (ТЭП)) требует использования ядерного топлива, способного в процессе эксплуатации выдерживать воздействия нейтронных полей, высоких температур и термических напряжений [1–3]. Таким условиям эксплуатации может отвечать топливо на основе карбида или нитрида урана, обладающее рядом преимуществ перед оксидным топливом, а именно большей плотностью по делящемуся материалу (урану) и большей тепло-

проводностью [1, 4]. Однако оба эти топлива не свободны от недостатков: карбидное топливо обладает высокой химической активностью, а нитридное – недостаточной термической стабильностью [1]. Этих недостатков в значительной степени можно избежать, используя полную взаимную растворимость UC и UN для создания карбонитридного ядерного топлива $UC_{1-x}N_x$. Еще одним важным преимуществом карбонитридов перед индивидуальными соединениями (UC и UN) является возможность более легкого получения однофазного продукта при промышленном производстве путем карботермического восстановления в токе азота из UO_2 [5, 6].

Другим способом повышения термостойкости карбонитридного топлива является легирование его карбидами или нитридами переходных металлов IV и V групп таблицы Д.И. Менделеева. Лучшим компонентом для этого по своим свойствам и доступности является карбид (нитрид) циркония. Осуществить подобное легирование цирконием возможно методом карботермического восстановления смесей оксидов (UO_2 и ZrO_2) в атмосфере азота при температурах 1900–2200 К [6, 7]. Однако указанная технология получения карбонитридов приводит к появлению в них примеси кислорода (0.01–0.5 мас%). Кислород в топливе в зависимости от температуры и его содержания может находиться как в составе твердого раствора $\text{U}_x\text{C}_{x1}\text{N}_{x2}\text{O}_{x3}$ или $\text{U}_y\text{Zr}_{y1}\text{C}_{y2}\text{N}_{y3}\text{O}_{y4}$, а также как отдельная фаза UO_2 [5–10, 16]. Количество примеси кислорода в UCN и UZrCN во многом определяет характеристики сублимации, массопереноса и изменения состава топлива при работе в условиях высоких температур [9].

Для оценки работоспособности твэлов из данных топливных материалов необходимо знание их термодинамических характеристик, в том числе особенностей сублимации при высоких температурах 1700–2300 К. Эти данные необходимы для понимания поведения топлива в процессе эксплуатации, в условиях возможного аварийного перегрева и при наличии градиента температур.

Сублимация карбонитридов урана. Термодинамические свойства, в том числе сублимацию твердых растворов $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ изучали в работах [8, 10–16]. В работе [10] определены равновесные давления CO и N_2 над четырехкомпонентной системой U–C–N–O при температуре 2000 К. Было показано, что присутствие кислорода в карбонитридах (0.2–1.7 мас%) приводит к появлению в газовой фазе монооксида углерода. С другой стороны, значения давлений азота для составов $\text{U}_{0.49}\text{N}_{0.51}$, $\text{U}_{0.49}\text{C}_{0.02}\text{N}_{0.49}$, $\text{U}_{0.49}\text{C}_{0.03}\text{N}_{0.45}\text{O}_{0.03}$ и $\text{U}_{0.49}\text{N}_{0.49}\text{O}_{0.02}$, оказавшиеся равными 0.33, 1.2, 1.2 и 0.3 МПа соответственно, представляются слишком высокими. Из представленных в работе [10] данных нельзя сделать однозначный вывод о влиянии примеси кислорода в карбонитридах на давление диссоциации соединений.

В работе [11] методом масс-спектрометрии в комбинации с методом Кнудсена были одновременно измерены парциальные давления урана и азота

над карбонитридами $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$. Получены следующие результаты:

для $X = 0.30$ (P – давление, атм):

$$\lg P_{\text{N}_2} = 7.38 - 29270/T \text{ [K];}$$

$$\lg P_{\text{U}} = 7.33 - 31130/T \text{ [K];}$$

для $X = 0.48$:

$$\lg P_{\text{N}_2} = 7.5 - 28400/T \text{ [K];}$$

$$\lg P_{\text{U}} = 6.31 - 28290/T \text{ [K];}$$

для $X = 0.69$:

$$\lg P_{\text{N}_2} = 7.48 - 27380/T \text{ [K];}$$

$$\lg P_{\text{U}} = 7.31 - 30090/T \text{ [K].}$$

Был сделан вывод о снижении парциального давления азота и урана при увеличении содержания углерода в материалах. Аналогичные данные по давлениям азота для $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ были получены в работах [12–14]. Однако в более ранней работе [8] такой зависимости обнаружено не было.

В работе [15] проведен расчет термодинамики четырехкомпонентной системы U–Pu–C–N, содержащей примеси кислорода, на основе имеющихся в литературе данных. Несмотря на ряд допущений, упрощающих расчеты, например, представление этой системы в виде идеальных твердых растворов, что приводило к некоторому расхождению между экспериментальными и расчетными значениями, было показано, что увеличение содержания кислорода в смешанных уран-плутониевых карбонитридах приводит к увеличению парциального давления азота при температурах 1500 и 1750 К.

В работе [16] масс-спектрометрическим методом в комбинации с методом Кнудсена в интервале температур 1743–2183 К была исследована сублимация карбонитридов урана, содержащих примеси кислорода, двух составов: $\text{U}(\text{N}_{0.52}\text{C}_{0.45}\text{O}_{0.03})_{0.98}$ и $\text{U}(\text{N}_{0.27}\text{C}_{0.69}\text{O}_{0.05})_{1.01}$. По данным рентгенографического анализа, оба состава являлись твердым раствором со следовым количеством второй фазы – диоксида урана. Результаты химического анализа опытных образцов показаны в табл. 1.

В газовой фазе над составом $\text{U}(\text{C}_{0.45}\text{N}_{0.52}\text{O}_{0.03})_{0.98}$ (табл. 1) были обнаружены следующие компоненты (в порядке убывания парциальных давлений): N_2 , U, UO, UO_2 и UN (рис. 1). Аналогичные данные были получены и для состава $\text{U}(\text{C}_{0.69}\text{N}_{0.27}\text{O}_{0.05})_{1.01}$ (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав исследованных материалов [16]

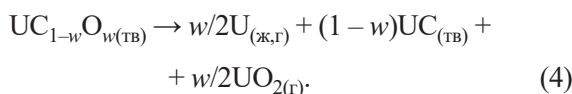
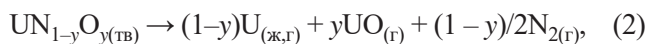
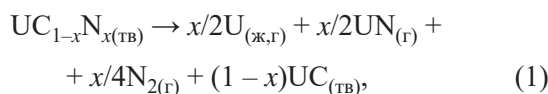
| Формульный состав | Процент | U | C | N | O | Период решетки, нм |
|---|---------|------|------|------|------|--------------------|
| U(C _{0.45} N _{0.52} O _{0.03}) _{0.98} | мас% | 93.7 | 2.1 | 2.8 | 0.2 | 0.4930 |
| | ат% | 50.3 | 22.3 | 25.5 | 1.6 | |
| U(C _{0.69} N _{0.27} O _{0.05}) _{1.01} | мас% | 94.1 | 3.3 | 1.5 | 0.3 | 0.4941 |
| | ат% | 49.6 | 34.5 | 13.4 | 2.35 | |

Таблица 2. Параметры температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы над карбонитридами урана в виде $\lg P$ [МПа] = $A - B/T$ [K] и теплоты сублимации [16]

| Молекула | Интервал температур, К | $A \pm \Delta A$ | $B \pm \Delta B$ | $\Delta H_{S,T}$, кДж/моль |
|---|------------------------|------------------|------------------|-----------------------------|
| U(C _{0.45} N _{0.52} O _{0.03}) _{0.98} | | | | |
| U | 1743–2183 | 6.9 ± 0.2 | 29900 ± 400 | 574 ± 8 |
| UO | 1803–2183 | 7.7 ± 0.3 | 31600 ± 700 | 607 ± 13 |
| UO ₂ | 1823–2183 | 5.5 ± 0.3 | 29600 ± 700 | 569 ± 13 |
| UN | 1973–2183 | 1.4 ± 0.9 | 23300 ± 2000 | 448 ± 38 |
| N ₂ | 1863–2183 | 9.6 ± 0.4 | 30100 ± 900 | 578 ± 17 |
| U(C _{0.69} N _{0.27} O _{0.05}) _{1.01} | | | | |
| U | 1753–2153 | 6.9 ± 0.2 | 30000 ± 400 | 574 ± 8 |
| UO | 1763–2153 | 8.2 ± 0.3 | 32900 ± 500 | 632 ± 9 |
| UO ₂ | 1913–2153 | 6.1 ± 0.5 | 31500 ± 1000 | 603 ± 21 |
| UN | 1973–2153 | 1.9 ± 0.8 | 24600 ± 1600 | 503 ± 29 |
| N ₂ | 1873–2153 | 10.4 ± 0.5 | 31500 ± 1000 | 603 ± 21 |

В табл. 2 приведены рассчитанные по методу наименьших квадратов параметры температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы и теплоты сублимации над исследованными материалами [16].

В той же работе предложен химический механизм сублимации U–C–N–O при высоких (более 1700 К) температурах (реакции (1)–(4)), обуславливающий появление в газовой фазе оксидных молекул.



На рис. 2 показана зависимость парциального давления азота над карбонитридами урана от содержания кислорода при температуре 2000 К. Для сравнения приведены также данные по моонитриду урана [17]. Видно, что давление азота растет по мере увеличения содержания примесей кислорода в

топливе. Кроме того, было установлено, что вследствие химического взаимодействия карбонитрида с диоксидом урана равновесное парциальное давление UO_{2(г)} над исследованными материалами значительно (приблизительно на два порядка) ниже, чем над чистым диоксидом урана или содержащей его и не взаимодействующей с ним системой [18].

Сублимация уран-циркониевых карбонитридов. Что касается UZrCN, то предполагалось, что эта композиция обладает более высокой термической стабильностью, чем UCN, за счет легирования 3–4 мас% циркония (большее количество циркония нецелесообразно из-за разбавления топлива), однако экспериментальных данных о её поведении при высоких температурах гораздо меньше. В частности, было неясно влияние добавки циркония на сублимацию топлива.

В работах [6, 7] приведены данные по химическому составу и периодам решетки уран-циркониевых карбонитридов (табл. 3), а также температурные зависимости парциальных давлений азота и урана для указанных в табл. 3 составов (табл. 4).

Как видно из представленных данных, одновременно были измерены давления пара урана и азота

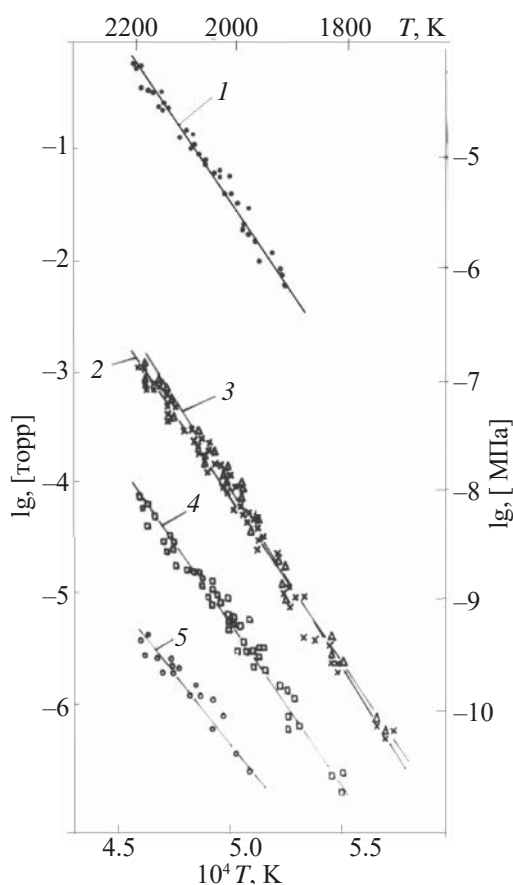


Рис. 1. Зависимость парциальных давлений компонентов газовой фазы от температуры в координатах Аррениуса над составом $U(C_{0.45}N_{0.52}O_{0.03})_{0.98}$ (табл. 1): 1 – азот, 2 – уран, 3 – монооксид урана, 4 – диоксид урана, 5 – мононитрид урана [16].

для двух составов, для остальных приведены только давления азота. В то же время полный состав газовой фазы определен не был. Кроме того, нет данных о влиянии примеси кислорода на характер сублимации этих соединений.

В работе [9] методом масс-спектрометрии высокого разрешения был экспериментально установ-

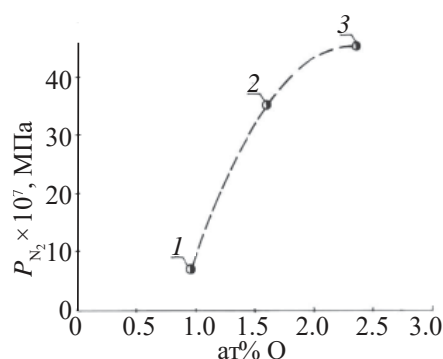


Рис. 2. Зависимость парциальных давлений азота от содержания кислорода в карбонитридах урана при температуре 2000 К. 1 – UN [17], 2 – состав $U(C_{0.45}N_{0.52}O_{0.03})_{0.98}$, 3 – состав $U(C_{0.69}N_{0.27}O_{0.05})_{1.01}$ (табл. 1) [16].

лен состав газовой фазы и определены парциальные давления её компонентов над уран-циркониевыми карбонитридами с различным содержанием примесей кислорода при температуре 2023 К. Разрешающая способность $R = M/\Delta M$ квадрупольного масс-анализатора, равная ~ 4000 , позволила разрешить в масс-спектре пики CO и N_2 . Данные приведены в табл. 5. Из представленных данных сделан вывод об увеличении давления в газовой фазе таких компонентов, как N_2 , CO, UO, с увеличением содержания кислорода в материалах.

На рис. 3 показано изменение парциального давления монооксида углерода над уран-циркониевыми карбонитридами трех составов в зависимости от содержания кислорода в них при температуре 2023 К. Видно, что давление монооксида углерода растет с увеличением содержания примесей кислорода в топливе.

Экспериментальные данные по давлению монооксида углерода над уран-циркониевым карбонитридом с составом, близким к эквимолярному по углероду и азоту, и соотношением $U/Zr = 9$ в интервале температур 2000–2300 К и содержании

Таблица 3. Химический состав и период решетки уран-циркониевых карбонитридов [6, 7]

| Номер состава | Состав | Период решетки, нм | Содержание элементов, мас% | | | | |
|---------------|--|--------------------|----------------------------|-----|-----|-----|------|
| | | | U | Zr | C | N | O |
| 1 | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.44}N_{0.56})_{0.71}$ | 0.4886 | 90.8 | 3.7 | 2.0 | 2.9 | 0.06 |
| 2 | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.47}N_{0.53})_{0.9}$ | 0.4889 | 90.9 | 3.8 | 2.0 | 2.8 | 0.20 |
| 3 | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.62}N_{0.38})_{0.97}$ | 0.4901 | 90.9 | 3.3 | 3.5 | 2.2 | 0.06 |
| 4 | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.66}N_{0.34})_{0.99}$ | 0.4907 | 90.5 | 3.7 | 3.2 | 2.0 | 0.16 |
| 5 | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.4}N_{0.6})_{0.99}$ | 0.4887 | 89.9 | 3.8 | 2.0 | 3.5 | 0.05 |
| 6 | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.62}N_{0.38})_{0.98}$ | 0.4900 | 90.9 | 3.3 | 3.5 | 2.2 | 0.06 |

кислорода до 5–5.5 ат% можно аппроксимировать зависимостью [9]

$$\lg P_{\text{CO}} = 2.35 - 40925/T - 19.59X_{\text{O}} + 2.12\lg[X_{\text{O}}/(1 - X_{\text{O}})],$$

где P_{CO} – парциальное давление монооксида углерода, Па; X_{O} – концентрация кислорода, атомные доли.

Однако температурные зависимости парциальных давлений всех компонентов газовой фазы установлены не были.

В работе [19] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в комбинации с методом Кнудсена была исследована сублимация четырех композиций уран-циркониевых карбонитридов, содержащих примеси кислорода, в интервале температур 1773–2323 К. В табл. 6 представлен формульный и химический составы исследованных материалов, а также периоды решетки. Присутствия в образцах второй фазы – диоксида урана – обнаружено не было.

Образцы $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.30}\text{N}_{0.68}\text{O}_{0.01})_{0.92}$, $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.50}\text{N}_{0.48}\text{O}_{0.03})_{0.95}$ и $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.63}\text{N}_{0.34}\text{O}_{0.02})_{0.97}$ содержали уран и цирконий в соотношении $\text{U}/\text{Zr} = 9/1$, а образец $\text{U}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}(\text{C}_{0.50}\text{N}_{0.49}\text{O}_{0.01})_{0.92}$ – в соотношении $\text{U}/\text{Zr} = 1/9$. Такой модельный состав был взят для уточнения влияния циркония на сублимацию данных материалов. Методика эксперимента описана в работе [19].

Поскольку основное внимание было уделено поведению циркония при высоких температурах, на рис. 4 представлены экспериментальные зависимости логарифмов парциальных давлений компонентов газовой фазы от обратной температуры для состава $\text{U}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}(\text{C}_{0.50}\text{N}_{0.49}\text{O}_{0.01})_{0.92}$. Газовая фаза данной композиции содержала максимальное количество компонентов в сравнении с со-

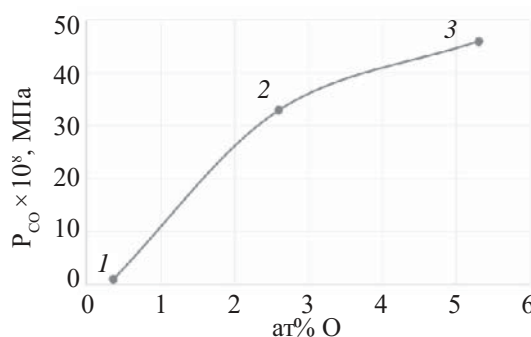


Рис. 3. Изменение парциального давления монооксида углерода над уран-циркониевыми карбонитридами в зависимости от содержания кислорода в них при температуре 2023 К (график построен по данным работы [9]): 1 – $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.397}\text{N}_{0.596}\text{O}_{0.0075})_{0.917}$ (0.36 ат% O), 2 – $\text{U}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}(\text{C}_{0.475}\text{N}_{0.475}\text{O}_{0.051})_{0.99}$ (2.6 ат% O), 3 – $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.422}\text{N}_{0.476}\text{O}_{0.102})_{0.98}$ (5.3 ат% O).

ставами $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.30}\text{N}_{0.68}\text{O}_{0.01})_{0.92}$, $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.50}\text{N}_{0.48}\text{O}_{0.03})_{0.95}$ и $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.63}\text{N}_{0.34}\text{O}_{0.02})_{0.97}$. Компонентами газовой фазы были (в порядке убывания величин парциальных давлений): азот, уран, монооксид урана, атомарный цирконий, диоксид урана, моноситрид урана (рис. 4). При сравнении с данными, приведенными на рис. 1, помимо наличия в масс-спектре атомарного циркония, обращает на себя внимание значительное (примерно на порядок) снижение парциального давления монооксида урана.

В газовой фазе составов $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.30}\text{N}_{0.68}\text{O}_{0.01})_{0.92}$ и $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.63}\text{N}_{0.34}\text{O}_{0.02})_{0.97}$ помимо азота, урана, монооксида урана, диоксида урана и моноситрида урана обнаруживали только следы атомарного циркония, а у состава $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.50}\text{N}_{0.48}\text{O}_{0.03})_{0.95}$ – следы моноситрида урана, что не позволило определить соответствующую

Таблица 4. Зависимость парциальных давлений азота (P_{N_2}) и урана (P_{U}) над уран-циркониевыми карбонитридами от температуры в виде $\lg P$ [мм рт.ст.] = $A - B/T$ (T , К) и теплоты сублимации [6, 7]

| Номер состава | $\lg P_{\text{N}_2} = A - B/T$ | | $\Delta H_{\text{S,T}}$, кДж/моль | $\lg P_{\text{U}} = A - B/T$ | | $\Delta H_{\text{S,T}}$, кДж/моль |
|---------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------------|
| | A | $B/10^4$ | | A | $B/10^4$ | |
| 1 | 11.6 ± 0.03 | 3.0 ± 0.05 | 572.7 | 8.1 ± 0.03 | 2.35 ± 0.05 | 457.7 |
| 2 | 11.26 ± 0.03 | 2.86 ± 0.05 | 543.4 | | | |
| 3 | 11.90 ± 0.03 | 2.96 ± 0.05 | 564.3 | 11.22 ± 0.03 | 3.23 ± 0.05 | 618.6 |
| 4 | 10.13 ± 0.03 | 2.52 ± 0.05 | 480.7 | | | |
| 5 | 8.52 ± 0.03 | 1.92 ± 0.05 | 367.8 | | | |
| 6 | 9.50 ± 0.03 | 1.72 ± 0.05 | 330.2 | | | |

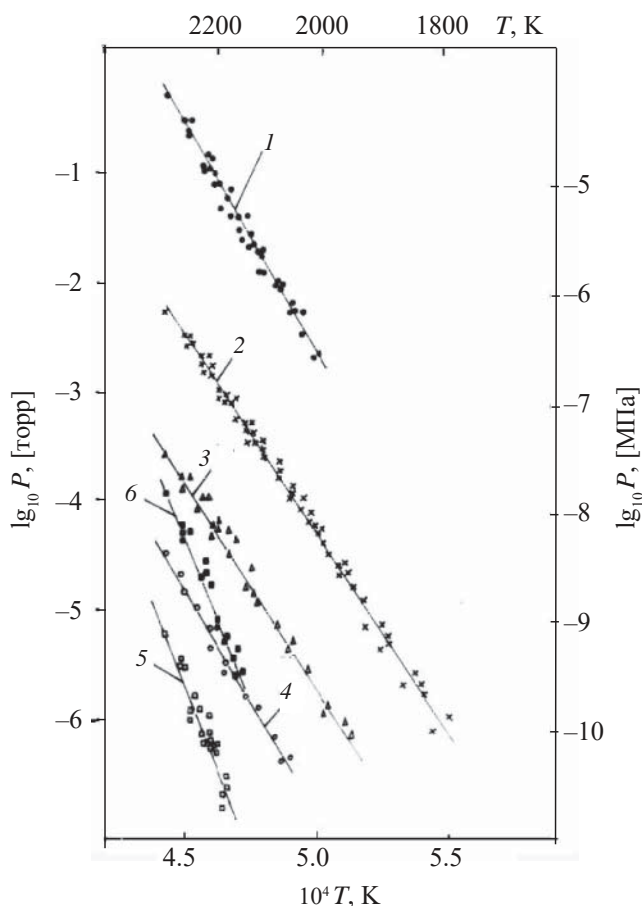


Рис. 4. Зависимость парциальных давлений компонентов газовой фазы от температуры в координатах Аррениуса для состава $U_{0.1}Zr_{0.9}(C_{0.50}N_{0.49}O_{0.01})_{0.92}$ (табл. 6): 1 – азот, 2 – уран, 3 – монооксид урана, 4 – диоксид урана, 5 – мононитрид урана, 6 – цирконий [19].

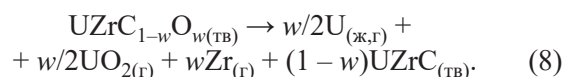
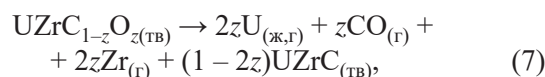
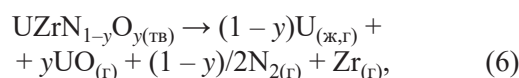
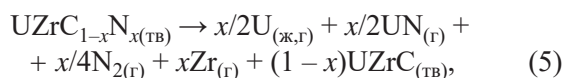
щие температурные зависимости для этих компонентов.

В табл. 7 приведены рассчитанные по методу наименьших квадратов параметры полулогарифмических зависимостей давление–обратная температура составляющих газовой фазы над двумя исследованными композициями ($U_{0.1}Zr_{0.9}(C_{0.50}N_{0.49}O_{0.01})_{0.92}$ и $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.50}N_{0.48}O_{0.03})_{0.95}$, для которых надежно регистрировали температурную зависимость парциального давления циркония, а также соответствующие теплоты сублимации и среднеквадратичные погрешности измерений [19].

Сравнение этих данных с приведенными в работах [6, 7] (табл. 4) указывает на определенные различия в значениях как парциальных давлений азота и урана, так и теплот их сублимации. Тем не менее, при температуре 2000 К соответствующие парциальные давления по данным работ [6,7] для

состава $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.62}N_{0.38})_{0.97}$ составляют: $P_{N_2} = 1.7 \times 10^{-7}$ МПа и $P_U = 1.6 \times 10^{-9}$ МПа, а по данным работы [19] для состава $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.63}N_{0.34}O_{0.03})_{0.95}$ $P_{N_2} = 2.2 \times 10^{-7}$ МПа и $P_U = 3.6 \times 10^{-9}$ МПа, что достаточно близко друг к другу.

Химические реакции сублимации уран-циркониевых карбонитридов, обуславливающие появление в газовой фазе экспериментально обнаруженных компонентов при высоких (более 1700 К) температурах, были представлены в виде



Приведенная выше схема реакций сублимации подтверждалась данными масс-спектрометрии и, несмотря на ее идеализированный характер (напри-

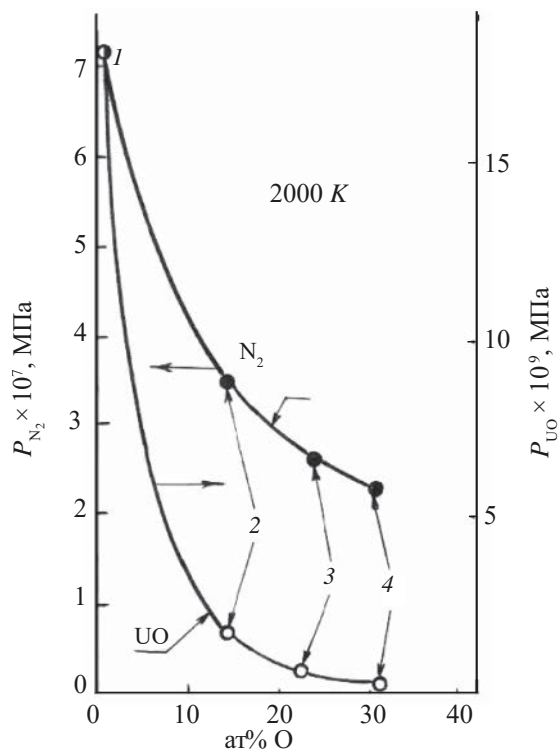


Рис. 5. Изменение парциальных давлений N_2 и UO над уран-циркониевыми карбонитридами в зависимости от содержания углерода при температуре 2000 К. 1 – UN [17], 2 – состав 2, 3 – состав 3, 4 – состав 4 (табл. 6) [19].

Таблица 5. Состав газовой фазы и парциальные давления компонентов над уран-циркониевыми карбонитридами при температуре 2023 К [9]

| Номер состава | Состав топлива | Компонент газовой фазы | Парциальное давление, Па |
|---------------|---|------------------------|--------------------------|
| 1 | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.397}N_{0.596}O_{0.0075})_{0.917}$ (0.36 ат% O) | CO | 1.1×10^{-2} |
| | | N ₂ | 1.2×10^{-1} |
| | | U | 6.6×10^{-3} |
| | | UO | 5.5×10^{-4} |
| | | P_{CO}/P_{N_2} | 0.1 |
| | | P_U/P_{UO} | 12 ± 1 |
| 2 | $U_{0.91}Zr_{0.09}(C_{0.475}N_{0.475}O_{0.051})_{0.99}$ (2.6 ат% O) | CO | 3.3×10^{-1} |
| | | N ₂ | 2.2 |
| | | U | 5.7×10^{-3} |
| | | UO | 1.9×10^{-3} |
| | | P_{CO}/P_{N_2} | 0.15 |
| | | P_U/P_{UO} | 3.0 ± 0.3 |
| 3 | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.422}N_{0.476}O_{0.102})_{0.98}$ (5.3 ат% O) | CO | 4.6×10^{-1} |
| | | N ₂ | 2.7 |
| | | U | 7.4×10^{-3} |
| | | UO | 4.9×10^{-3} |
| | | P_{CO}/P_{N_2} | 0.7 |
| | | P_U/P_{UO} | 1.5 ± 0.2 |

Таблица 6. Химический состав и периоды решетки исследованных уран-циркониевых карбонитридов [19]

| Номер состава | Состав | Период решетки, нм | Содержание элементов, мас% | | | | |
|---------------|--|--------------------|----------------------------|------|-----|-----|------|
| | | | U | Zr | C | N | O |
| 1 | $U_{0.1}Zr_{0.9}(C_{0.50}N_{0.49}O_{0.01})_{0.92}$ | 0.4880 | 19.5 | 69.1 | 4.6 | 5.5 | 0.1 |
| 2 | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.30}N_{0.68}O_{0.01})_{0.92}$ | 0.4884 | 90.0 | 4.0 | 1.4 | 3.7 | 0.09 |
| 3 | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.50}N_{0.48}O_{0.03})_{0.95}$ | 0.4885 | 91.0 | 3.7 | 2.4 | 2.7 | 0.17 |
| 4 | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.63}N_{0.34}O_{0.02})_{0.97}$ | 0.4987 | 91.0 | 3.8 | 3.1 | 2.0 | 0.15 |

Таблица 7. Параметры температурной зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы над уран-циркониевыми карбонитридами (составы 1 и 3, табл. 6) в виде $\lg P$ [МПа] = $A - B/T$ (T, К) и теплоты сублимации [19]

| $U_{0.1}Zr_{0.9}(N_{0.49}C_{0.50}O_{0.01})_{0.92}$ (состав 1, табл. 6) | | | | |
|--|------------------------|------------------|------------------|-----------------------------|
| Молекула | Интервал температур, К | $A \pm \Delta A$ | $B \pm \Delta B$ | $\Delta H_{S,T}$, кДж/моль |
| U | 1773–2323 | 6.1 ± 0.1 | 28600 ± 200 | 550 ± 5 |
| UO | 1813–2323 | 4.0 ± 0.5 | 26700 ± 1000 | 510 ± 20 |
| UO ₂ | 1913–2323 | 2.5 ± 1.0 | 25500 ± 2200 | 490 ± 40 |
| UN | 1973–2323 | 11.0 ± 2.0 | 47000 ± 5000 | 900 ± 100 |
| Zr | 2123–2323 | 10.8 ± 1.2 | 44000 ± 3000 | 840 ± 50 |
| N ₂ | 1863–2323 | 9.7 ± 0.4 | 32400 ± 800 | 620 ± 20 |
| $U_{0.9}Zr_{0.1}(N_{0.48}C_{0.50}O_{0.03})_{0.95}$ (состав 3, табл. 6) | | | | |
| U | 1773–2223 | 6.6 ± 0.2 | 29500 ± 500 | 565 ± 8 |
| UO | 1813–2223 | 6.1 ± 0.4 | 30400 ± 1000 | 580 ± 20 |
| UO ₂ | 1913–2223 | 5.3 ± 0.6 | 30000 ± 2000 | 570 ± 40 |
| Zr | 2123–2223 | 9.1 ± 1.5 | 41000 ± 3500 | 790 ± 70 |
| N ₂ | 1873–2223 | 11.2 ± 0.5 | 35600 ± 1000 | 680 ± 20 |

мер, не учитывалось изменение стехиометрии при сублимации и т. п.), в целом отражала следующие особенности процесса:

1) сублимация уран-циркониевых карбонитридов происходила неконгруэнтно с преимущественной потерей азота, что приводило к смещению исходного состава в сторону более богатой углеродом фазы;

2) примеси кислорода способствовали дополнительному выделению азота и появлению в газовой фазе оксидных компонентов UO , UO_2 и CO ;

3) в газовой фазе над уран-циркониевыми карбонитридами помимо N_2 , U , UO , UO_2 и UN был обнаружен еще один компонент – атомарный цирконий.

Как следует из данных приведенных в табл. 7, энтальпия сублимации циркония для составов $U_{0.1}Zr_{0.9}(N_{0.49}C_{0.50}O_{0.01})_{0.92}$ и $U_{0.9}Zr_{0.1}(N_{0.48}C_{0.50}O_{0.03})_{0.95}$ (табл. 6) оказалась весьма высокой: 840 ± 50 и 790 ± 70 кДж/моль, что свидетельствует о большей затрудненности прохождения реакций (5)–(8) [19] по сравнению с реакциями (1)–(4) [16].

Сравнение данных по сублимации уран-циркониевых карбонитридов показало, что введение циркония и увеличение содержания в них углерода приводило к снижению давления монооксида урана и азота (рис. 5). Это явление было объяснено тем, что цирконий в карбонитридах урана связывает примеси кислорода в термостойкий оксикарбонитрид циркония с более широкой (по кислороду) областью гомогенности по сравнению с карбонитридами урана, не содержащими цирконий.

Результаты, полученные в работе [19], могут быть полезны для прогноза особенностей поведения продуктов деления (ПД) при облучении данного ядерного топлива в реакторе. Здесь необходима оценка влияния последующего β^- -распада образующихся ПД на накопление новых соединений и фаз. При этом необходимо учитывать термодинамические свойства и временные зависимости этого процесса на основе данных, представленных в работе [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ опубликованных экспериментальных и расчетных данных по сублимации карбонитридов урана и уран-циркониевых карбонитридов с

различным содержанием углерода, азота и примесей кислорода при высоких температурах показал, что сублимация этих материалов происходила неконгруэнтно с преимущественной потерей азота, что приводило к смещению их исходных составов в сторону более богатой углеродом фазы. Газовая фаза в этом случае имела сложный состав, в её состав входили: азот, уран, монооксид урана, диоксид урана, моноситрид урана, а для уран-циркониевых карбонитридов – и атомарный цирконий. Рассмотренный химический механизм сублимации данных материалов показал, что примеси кислорода в них оказывают существенное влияние на процесс сублимации, способствуя дополнительному выделению азота и появлению в газовой фазе оксидных компонентов: UO , UO_2 и CO . Введение циркония в карбонитриды урана и увеличение содержание углерода способствовало снижению парциальных давлений монооксида урана и азота, тем самым повышая термическую стабильность этого ядерного топлива. Таким образом, данное ядерное топливо перспективно для использования в энергонапряженных ядерных энергетических установках, а также в высокотемпературных реакторах, позволяющих достигать глубоких степеней выгорания (10–15%), при содержании примеси кислорода менее 0.2 мас%.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каптанов А.И., Мельникова Т.С. Высокотемпературное ядерное топливо. М.: Атомиздат, 1978. 2-е изд. 432 с.
2. Дегальцев Ю.Г., Пономарев-Степной Н.Н., Кузнецов В.Ф. Поведение высокотемпературного ядерного топлива при облучении. М.: Энергоатомиздат, 1987. 208с.
3. Доллежалъ М.А. // Атом. энергия. 1977. Т. 43. С. 432–438.
4. Kocevski V., Rehn D.A., Terricabras A.J., van Veelen A., Cooper M.W.D., Paisner S.W., Vogel S.C., White J.T., Andersson D.A. // J. Nucl. Mater. 2023. Vol. 576. Article 154241. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154241>.

5. *Lindemer T.B.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1972. Vol. 55, N 12. P. 601–606.
6. *Алексеев С.В., Зайцев В.А.* Нитридное топливо для ядерной энергетики: М.: Техносфера, 2013. 240 с.
7. *Chernicov A.S., Zaitsev V.A., Khromov Yu.F.* // *At. Energy.* 2017. Vol. 123, N 2. P. 96–104.
8. *Sano T., Katsura M., Kai H.* // *Thermodynamics of Nuclear Materials.* Vienna: IAEA, 1968. P. 301–315.
9. *Любимов Д.Ю., Болотов С.В., Кураева Е.М., Панов А.С., Гедговд К.Н., Булатов Г.С., Соловьев Ю.В.* // *Материаловедение.* 1998. № 12. С. 13–17.
10. *Henry J.L., Blickensdefer R.* // *J. Ceram. Soc.* 1969. Vol. 52, N 10. P. 534–539.
11. *Ikeda Y., Tamaki M., Matsumoto G.* // *J. Nucl. Mater.* 1976. Vol. 59, N 2. P. 103–111.
12. *Prins G., Gordfunke E.H.P., Depause R.* // *J. Nucl. Mater.* 1980. Vol. 89. P. 221–228.
13. *Загряжкин В.Н., Болотов С.В.* // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Атомное материаловедение.* 1982. Вып. 3(14). С. 16–30.
14. *Besmann T., Shin D., Lindemer T.* // *J. Nucl. Mater.* 2012. Vol. 427. P. 162–168.
15. *Srivastava D., Garg S.P., Gosvami G.L.* // *J. Nucl. Mater.* 1989. Vol. 161. P. 44–56.
16. *Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Гулев Б.Ф., Макаренков В.И., Куранов К.В., Глазунов М.П.* // *Материаловедение.* 2000. № 11. С. 28–33.
17. *Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Глазунов М.П., Якункина Т.В.* // *Материаловедение.* 1998. № 9. С. 8–12.
18. *Белов А.Н., Лопатин С.И., Семенов Г.А., Виноградов И.В.* // *Изв. АН СССР. Сер.: Неорг. матер.* 1984. Т. 20. № 3. С. 454–456.
19. *Bulatov G.S., German K.E.* // *Nucl. Eng. Des./Fusion: Int. J. Devot. Therm., Mech., Mater., Struct., Des. Probl. Fusion Energy.* 2022. Vol. 3. N 4. P. 352–363. <https://doi.org/10.3390/june3040022>.
20. *Lyubimov D.Yu., Bulatov G.S., German K.E.* // *Radiochemistry.* 2021. Vol. 63, N 1. P. 16–20. <https://doi.org/10.1134/S1066362221010033>.

Comparative Analysis of Experimental Data on the Sublimation of Uranium Carbonitrides and Uranium–Zirconium Carbonitrides at High Temperatures

G. S. Bulatov* and K. E. German**

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia
e-mail: *bulatov@ipc.rssi.ru, **guerman_k@mail.ru*

Received March 1, 2023; revised September 13, 2023; accepted September 14, 2023

The review is devoted to a comparison of new experimental data on the sublimation of uranium–zirconium carbonitrides with different contents of carbon, nitrogen, and oxygen impurities at high temperatures (1700–2300 K), obtained by us in the past 2 years, with data of previous works presented in the literature on the sublimation of uranium carbonitrides, obtained by us and by other authors using mass spectrometry and some other methods of thermodynamic analysis. The main attention is paid to the consideration of the composition of the gas phase and the analytical dependences of the partial pressures of its components on temperature, as well as the chemical mechanism and heats of sublimation. The main feature of the sublimation process of all materials based on uranium carbonitride (both pure and doped with zirconium) is its incongruent nature, due to the loss of nitrogen, which leads to a shift in their compositions towards the phase with higher carbon content. The chemical mechanisms of sublimation of carbonitrides of both types are considered, according to which oxygen impurities in these materials lead to the appearance of oxide components UO, UO₂ and CO in the gas phase and additional release of nitrogen. The introduction of zirconium into uranium carbonitride and an increase in the carbon content in it lead to a decrease in the partial pressures of uranium monoxide and nitrogen, which increases the thermal stability of this innovative fuel material.

Keywords: high-temperature nuclear fuel, uranium carbonitrides, uranium–zirconium carbonitrides, gas phase, partial pressures, oxygen, temperature.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ UN И UO₂ В ВОЗДУХЕ И ГЕМИОКСИДЕ АЗОТА

© 2023 г. М. И. Волгин^{а, б, *}, С. А. Кулюхин^а, Ю. М. Неволин^а

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

^б Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119234, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

*e-mail: forfschool@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023, после доработки 13.07.2023, принята к публикации 20.07.2023

При помощи термического анализа исследовано окисление UO₂ и UN кислородом воздуха и гемиоксидом азота, являющимся труднолокализуемым парниковым газом. Для окисления использовали смеси N₂O–N₂ и O₂–N₂ с объемной долей окислителя 20%. Для UO₂ и UN фазовый состав конечного продукта окисления на воздухе и в N₂O одинаков и представляет собой U₃O₈. В обоих случаях N₂O ведет себя как более мягкий по сравнению с кислородом воздуха окислитель. Окисление UO₂ и UN в токе N₂O начинается при температуре соответственно на 180 и 70°C выше, чем на воздухе. Окисление UN в токе N₂O протекает в три стадии. На первой стадии продуктами реакции являются UO₂ и U₂N₃, на второй стадии – UO₂, на третьей – U₃O₈. В процессе окисления UO₂ выраженной стадийности не наблюдается. Показана возможность утилизации гемиоксида азота при его использовании в процессе волоксации (окисления) отработавшего ядерного топлива.

Ключевые слова: мононитрид урана, диоксид урана, окисление, воздух, гемиоксид азота.

DOI: 10.31857/S0033831123060023, **EDN:** NZCBRS

Важной задачей переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является локализация трития – радионуклида, способного легко загрязнять технологические среды и природные воды, и радиоактивных благородных газов (РБГ). Для локализации трития и удаления РБГ предложен процесс волоксации – окисления топлива в кислородсодержащей среде. При этом тритий окисляется с образованием тритированной воды и удаляется вместе с РБГ из материала топлива с током газа. Процесс волоксации хорошо проработан в отношении топлива на основе UO₂ [1]. В то же время, несмотря на то, что в настоящее время в лабораторных условиях достаточно подробно изучен процесс окисления перспективного топлива на основе UN [2, 3] различными окислителями [4–10], для внедрения процесса его волоксации в технологическую практику требуются дальнейшие изыскания [11]. Помимо трития, специфичным газообразным отходом при переработке топлива на основе UN является гемиоксид азота N₂O [12, 13] – труднолокализуемый газ с выраженными парниковыми свойствами [14, 15]. С учетом разрабатываемых в настоящее время технологических схем по переработке различных видов ОЯТ можно ожидать образования N₂O на стадии растворения некондиционных таблеток (скра-

па) (U,Pu)N в HNO₃ [16], в процессе денитрации радиоактивных отходов [17], а также при хранении высокоактивных отходов, содержащих нитрат-ион и органические восстановители [18]. Несмотря на активную разработку подходов к утилизации гемиоксида азота [19, 20] поиск альтернативных решений является актуальным. Известно, что N₂O в ряде реакций проявляет окислительные свойства, аналогичные кислороду [21]. Использование этих свойств послужило идеей данной работы: использовать N₂O для волоксации (окисления) UO₂ и UN вместо воздуха, либо в смеси с ним, с целью его утилизации. В данном случае будут одновременно решаться две задачи – волоксация ОЯТ и утилизация N₂O. В связи со сказанным выше целью данной работы стало сравнение окисления UO₂ и UN в атмосфере воздуха и гемиоксида азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные UO₂ (МСЗ) и UN (ВНИИХТ) представляли собой коммерчески доступные компактные образцы. Фазовый состав исходных образцов исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА) с использованием дифрактоме-

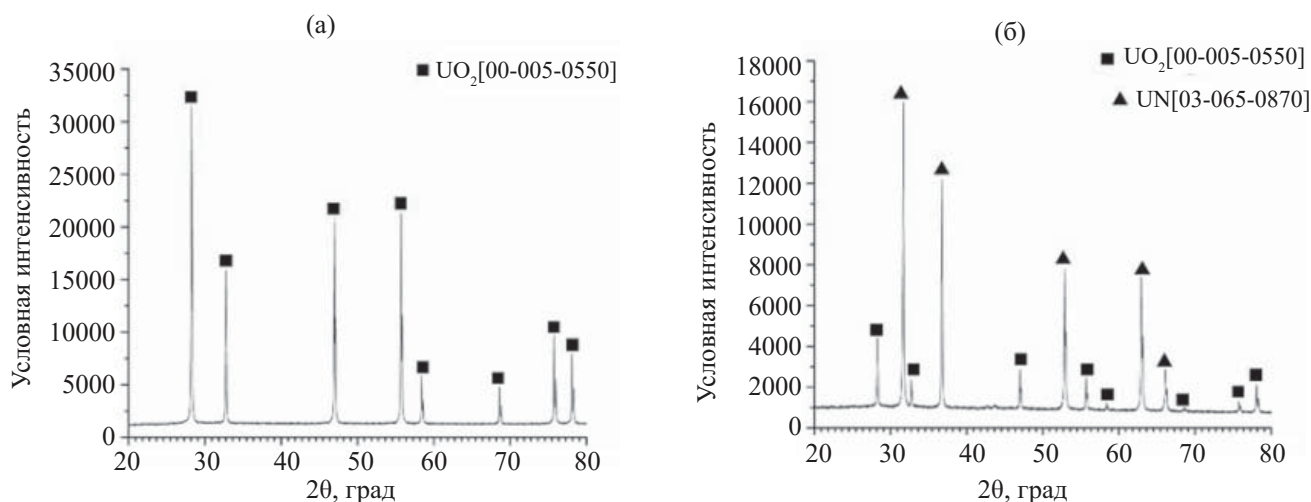


Рис. 1. Рентгенограммы исходного диоксида (а) и мононитрида (б) урана.

тра Panalytical Aeris с излучением CuK_α . По данным РФА, образец UO_2 является монофазным, образец UN содержит примесь UO_2 в количестве до 15 мас% (рис. 1).

Окисление образцов проводили, используя термоаналитический комплекс Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Процесс окисления исследовали в интервале температур 40–1000°C при скорости нагрева 10°C/мин с одновременной регистрацией данных термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Атмосферой нагрева служил либо синтетический воздух, получаемый смешением 80 об% N_2 и 20 об% O_2 , либо смесь 80 об% N_2 и 20 об% N_2O . Порошки исходных веществ массой 20 мг помещали в платино-родиевые тигли с крышкой. В серии экспериментов одновременно был исследован состав газовой фазы в ходе реакции. Для этого использовали

квадрупольный масс-спектрометр Netzsch QMS Aelos 403, соединённый линией транспорта газов с термоаналитическим комплексом. Ионизация осуществлялась методом электронного удара, сканирование проводили в диапазоне m/z 1–50 а.е.м. Фазовый состав конечных и промежуточных продуктов окисления идентифицировали с помощью РФА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление UO_2

Окисление диоксида урана на воздухе начинается при 260°C (здесь и далее приведена экстраполированная температура начала окисления), при этом скорость окисления в интервале 260–400°C остается низкой (рис. 2). Быстрая стадия окисления протекает в диапазоне от 400–550°C, что согласуется

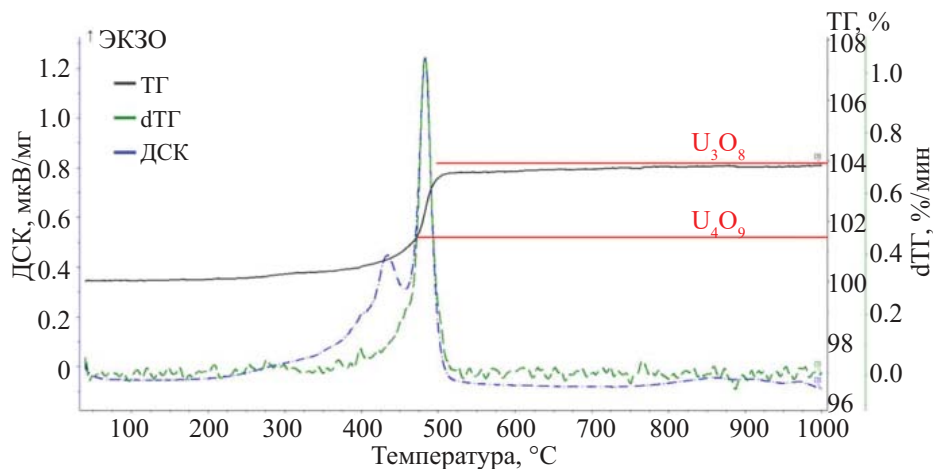


Рис. 2. Кривые ТГ–ДСК окисления UO_2 на воздухе. Красными линиями обозначены приросты массы для соответствующих соединений.

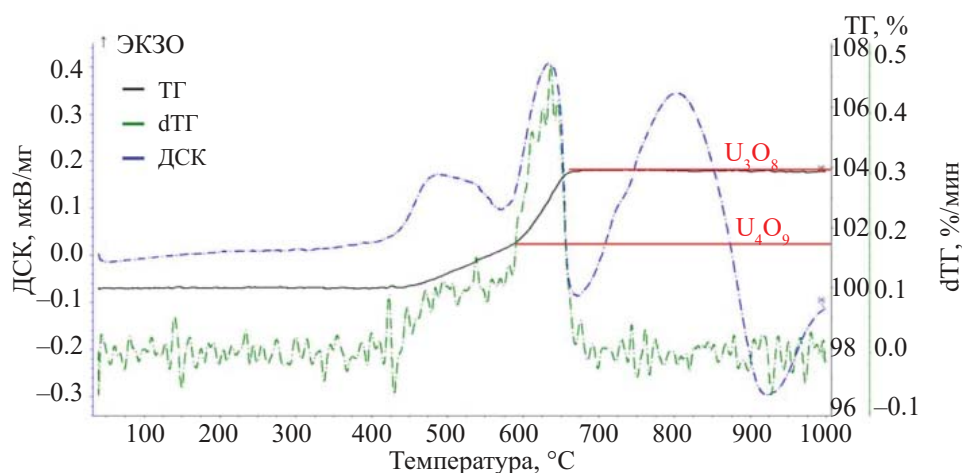


Рис. 3. Кривые ТГ–ДСК окисления UO_2 в атмосфере N_2O . Красными линиями обозначены приросты массы для соответствующих соединений.

с литературными данными [1]. Кривая ДСК также отражает стадийность окисления UO_2 и содержит два экзотермических эффекта с температурами максимума 434 и 483°C. Эволюция фазового состава продуктов окисления UO_2 по мере роста температуры известна из литературы [22]. Вероятным промежуточным продуктом окисления является U_4O_9 , что согласуется с наблюдаемым приростом массы на первом этапе. Финальный прирост масс составил 3.83%, что на 0.12% меньше теоретического значения при окислении UO_2 до U_3O_8 . Данные РФА при этом свидетельствуют о том, что конечным продуктом окисления является U_3O_8 .

Окисление диоксида урана в N_2O начинается при 460°C, что на 200°C выше, чем на воздухе (рис. 3). Окончание окисления наблюдается при 650°C, при этом можно отметить более низкую скорость окисления UO_2 по сравнению с воздушной атмосферой.

Кривая ТГ, как и в случае окисления на воздухе, соответствует двум стадиям процесса. Согласно приросту массы, промежуточным продуктом окисления, как и в случае воздушной атмосферы, является U_4O_9 . Необычная форма ДСК сигнала выше 700°C, вероятно, вызвана экзотермическим разложением N_2O на металлической поверхности тиглей и термпары, поскольку подобный сигнал наблюдался в холостом эксперименте.

Окисление UN

Окисление мононитрида урана на воздухе начинается при 340°C и завершается по достижении 480°C, при этом наблюдается экзотермический пик ДСК сигнала с максимумом при 350°C (рис. 4). Общий прирост массы по достижении 480°C соответствует образованию UO_3 . Исходя из формы

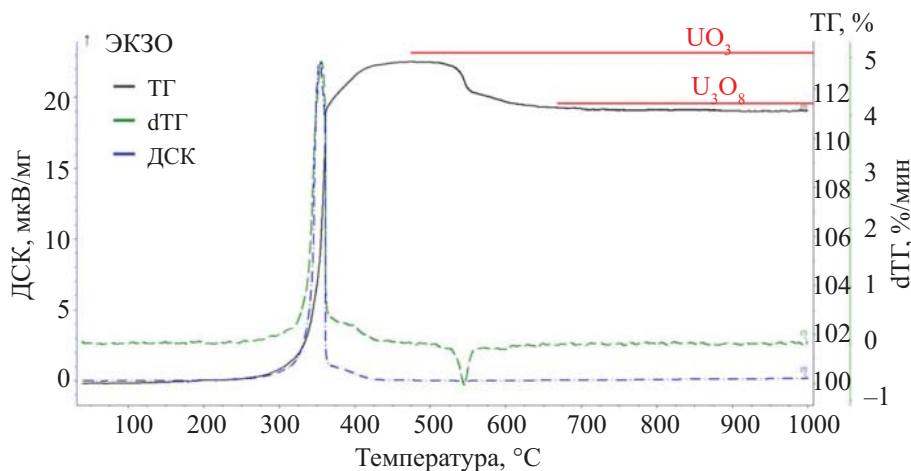


Рис. 4. Кривые ТГ–ДСК окисления UN на воздухе.

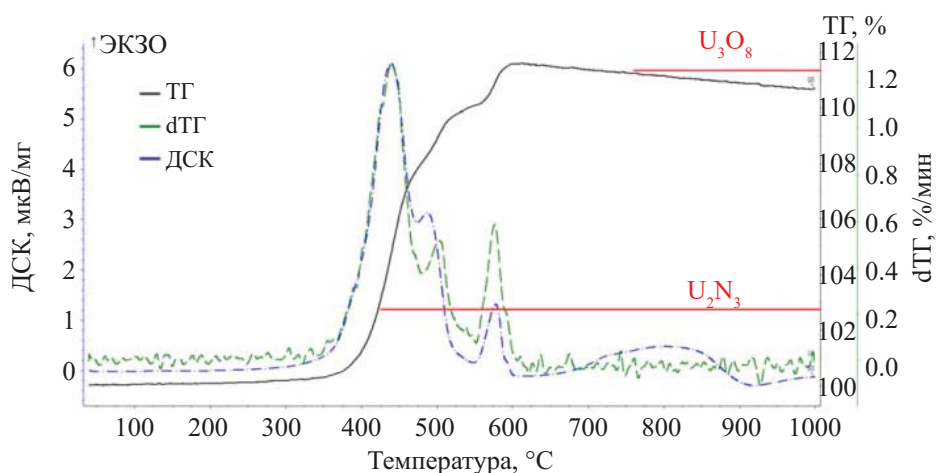


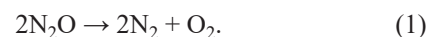
Рис. 5. Кривые ТГ–ДСК данные окисления UN в атмосфере N₂O.

ТГ-кривой можно говорить о наличии как минимум двух стадий окисления. Первая из них реализуется до 360°C, а вторая – до 480°C. В диапазоне от 480 до 600°C наблюдается разложение UO₃ до U₃O₈. В целом наблюдаемые особенности окисления UN в воздухе соответствуют литературным данным [4].

Окисление мононитрида урана в гемеоксиде азота начинается при температуре 410 и завершается к 610°C (рис. 5). В отличие от воздуха, в котором мононитрид урана быстро окисляется до UO₃, в гемеоксиде азота окисление происходит в три хорошо различимые стадии. Промежуточные продукты окисления были определены с помощью рентгенофазового анализа. В продуктах первого этапа окисления были обнаружены U₂N₃ и UO₂. Продуктом второго этапа являлся UO₂. На третьем этапе происходит дальнейшее окисление UO₂ до U₃O₈ (рис. 6). Дальнейшее нагревание выше 610°C ведет к относительно равномерной потере массы образцом, что, по-видимому, связано с удалением из объема образ-

ца молекулярного азота, образовавшегося в процессе реакции. При окислении мононитрида урана на воздухе подобной продолжительной потери массы на высокотемпературном участке не наблюдается. По-видимому, при окислении на воздухе большая часть азота удаляется при разложении аморфного UO₃ до U₃O₈.

Исходя из данных по термической стабильности N₂O [21] можно предполагать возможность его самостоятельного разложения в ходе нагрева исследуемых образцов по реакции



Образующийся по реакции (1) кислород может являться истинным окислителем исследованных соединений урана. Для ответа на этот вопрос была исследована эволюция состава газовой фазы в ходе нагрева при помощи масс-спектрометрии (рис. 7). Полученные данные позволили установить, что окисление UN происходит именно за счёт взаимо-

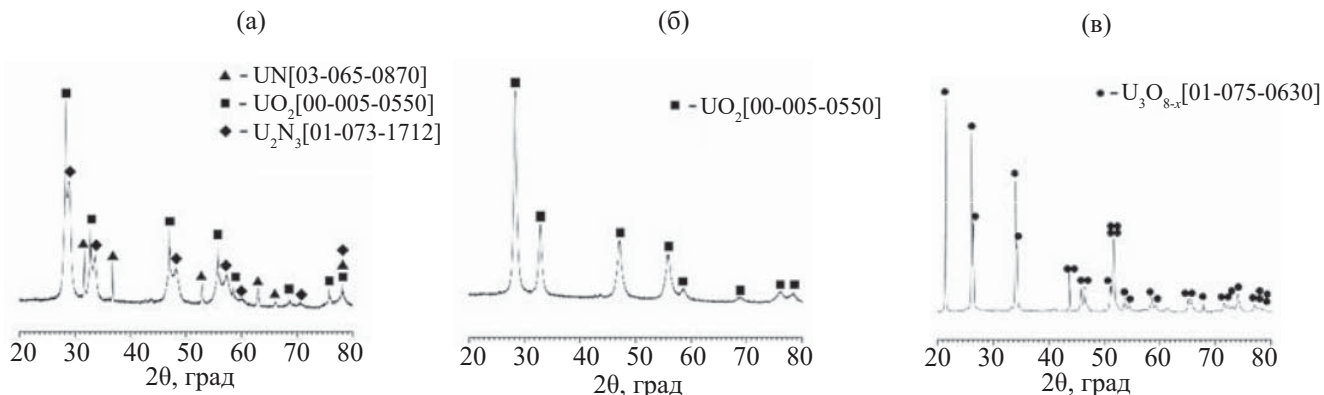


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов окисления UN в гемеоксиде азота, полученные при нагревании до температуры, °C: (а) – 440, (б) – 490, (в) – 1000.

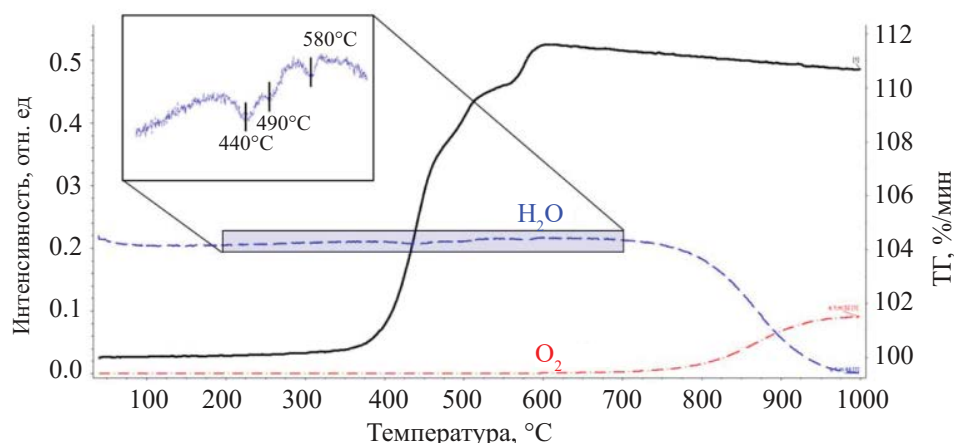


Рис. 7. Соотнесение содержания N_2O и O_2 в газовой фазе с ТГ-кривой окисления UN по данным масс-спектрометрии

действия с гемииоксидом азота, а не с продуктами его разложения. Во-первых, при температурах, соответствующих значимому набору массы, ионный ток, соответствующий исходному N_2O , понижался, что говорило о потреблении газа.

Во-вторых, разложение N_2O с образованием O_2 наблюдалось лишь по достижении $700^\circ C$, когда окисления UN уже не происходило.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, гемииоксид азота может быть использован для окисления UO_2 и UN, конечным продуктом реакции в этом случае является U_3O_8 . При этом окисление протекает с меньшей интенсивностью, чем при использовании кислорода воздуха. Полученные данные свидетельствуют о возможности утилизации гемииоксида азота при введении его в газовую фазу в ходе волоксидации оксидного либо нитридного ОЯТ. При этом более медленное протекание окисления способствует повышению пожаро-безопасности процесса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goode J.H.* Voloxidation—Removal of Volatile Fission Products from Spent LMFBR Fuels: ORNL-TM-3723. Oak Ridge, Tennessee, the United States: Oak Ridge National Laboratory, 1973. 137 p.
2. *Allbutt M., Dell R.M.* // *J. Nucl. Mater.* 1967. Vol. 24. N 1. P. 1–20.
3. *Grachev A.F., Zabudko L.M., Mochalov Y.S., Zvir E.A., Kryukov F.N., Zozulya D.V., Ivanov Y.A., Skupov M.V.* Development of innovative fast reactor nitride fuel in Russian Federation: State-of-art // *Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17)*. Vienna, Austria, 2017.
4. *Dell R.M., Wheeler V.J., McIver E.J.* // *Trans. Faraday Soc.* 1966. Vol. 62. P. 3591–3606.
5. *Ohmichi T., Honda T.* // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1968. Vol. 5, N 11. P. 600–602.
6. *Dell R.M., Wheeler V.J.* // *J. Nucl. Mater.* 1967. Vol. 21, N 3. P. 328–336.
7. *Sole M.J., Van der Walt C.M.* // *Acta Metall.* 1968. Vol. 16, N 4. P. 501–510.
8. *Rama Rao G.A., Mukerjee S.K., Vaidya V.N., Venugopal V., Sood D.D.* // *J. Nucl. Mater.* 1991. Vol. 185. P. 231–241.
9. *Kulyukhin S.A., Nevolin Y.M., Gordeev A.V., Bessonov A.A.* // *Radiochemistry.* 2019. Vol. 61, N 2. P. 146–155.

10. Shadrin A.Y., Dvoeglazov K.N., Mochalov Y.S., Vidanov V.V., Kashcheev V.A., Terentiev A.G., Gerasimenko M.N., Cheshuyakov S.A. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. Vol. 1475. Article 012021.
11. Konings R.J.M. *Comprehensive Nuclear Materials*. Vol. 3: Advanced Fuels. Fuel Cladding. Nuclear Fuel Performance. Modeling and Simulation. Amsterdam: Elsevier, 2012. 818 p.
12. Hadibi-Olschewski N., Glatz J.P., Bokelund H., Leroy M.J.F. // *J. Nucl. Mater.* 1992. Vol. 188. P. 244–248.
13. Kulyukhin S.A., Rumer I.A., Gorbacheva M.P., Bessonov A.A. // *Radiochemistry*. 2020. Vol. 62, N 2. P. 177–188.
14. Wang W.C., Yung Y.L., Lacis A.A., Mo T., Hansen J.E. // *Science*. 1976. Vol. 194, N 4266. P. 685–690.
15. Khalil M.A.K. // *Annu. Rev. Energy Environ.* 1999. Vol. 24, N 1. P. 645–661.
16. Kulyukhin S.A., Shadrin A.Y., Voskresenskaya Y.A., Bessonov A.A., Ustinov O.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 304, N 1. P. 425–428.
17. Рябков Д.В., Зильберман Б.Я., Мишина Н.Е., Андреева Е.В., Водкайло А.Г., Шадрин А.Ю., Костромин К.В. Патент RU 2596816C1. 2015.
18. Walker D.D., Hobbs D.T., Tiffany J.B., Bibler N.E., Meisel D. Nitrous oxide production from radiolysis of simulated high-level nuclear waste solutions, no. WSRC-MS-91-446; CONF-920307-78. Aiken, SC, the United States, 1992.
19. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. // *Appl. Catal. B: Environmental*. 1996. Vol. 9, N 1–4. P. 25–64.
20. Konsolakis M. // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5, N 11. P. 6397–6421.
21. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений. М.: Академия, 2004. 368 с.
22. Mors L.R., Edelstein N.M., Fuger J. *Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht: Springer, 2008. 2nd ed. 4058 p.

Comparative Analysis of UN and UO₂ Oxidation in Air and Nitrogen Hemioxide

M. I. Volgin^{a, b, *}, S. A. Kulyukhin^a, and Yu. M. Nevolin^a

^a *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

^b *Department of Chemistry, Lomonosov State University, Moscow, 119991 Russia*

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

Received June 1, 2023; revised July 13, 2023; accepted July 20, 2023

Oxidation of UO₂ and UN by atmospheric oxygen and nitrogen hemioxide, which is a hard-to-localize greenhouse gas, was investigated by thermal analysis. For oxidation, mixtures of N₂O-N₂ and O₂-N₂ were used with a volume fraction of the oxidizing agent of 20%. For UO₂ and UN, the phase composition of the final oxidation product in air and in N₂O is the same and is U₃O₈. In both cases, N₂O behaves as a milder oxidizing agent compared to atmospheric oxygen. Oxidation of UO₂ and UN in a flow of N₂O begins at a temperature 180 and 70°C higher than in air, respectively. The oxidation of UN in a flow of N₂O proceeds in three stages. At the first stage, the reaction products are UO₂ and U₂N₃; UO₂ is the product of the second stage; and at the third stage U₃O₈ is produced. No pronounced staging is observed in the process of UO₂ oxidation. The possibility of utilizing nitrogen hemioxide when it is used in the process of voloxidation (oxidation) of spent nuclear fuel is shown.

Keywords: uranium mononitride, uranium dioxide, oxidation, air, nitrogen hemioxide, voloxidation

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ФОСФАТА $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ КОСНАРИТА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. Л. С. Алексеева*, А. В. Нохрин, А. И. Орлова, М. С. Болдин,
А. В. Воронин, А. А. Мурашов, В. Н. Чувильдеев

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23
e-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2023, после доработки 29.09.2023, принята к публикации 05.10.2023

Методом электроимпульсного плазменного спекания получены образцы керамики на основе фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой минерала коснарита ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, NZP). Субмикронные порошки фосфата с размером частиц менее 1 мкм получены золь-гель-методом. Порошки и керамики имеют однофазную структуру NZP. Относительная плотность керамики составила 97.6%. Изучена химическая устойчивость полученных керамик в статическом режиме при 90°C в дистиллированной и минеральной водах, а также в кислой и щелочной средах. Достигнутые минимальные скорости выщелачивания составили $\sim 10^{-4}$ – 10^{-6} г/(см²·сут). Изучено влияние контактной среды на скорость и механизм выщелачивания стронция из образцов керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в течении 42 сут. Показано, что при испытаниях в дистиллированной воде и в минеральной воде (до 7 сут) выщелачивание стронция происходит за счет растворения поверхностного слоя керамики, а после 7 сут испытаний в минеральной воде – за счет вымывания Sr с открытой поверхности керамики.

Ключевые слова: минералоподобные матрицы, коснарит, керамика, гидrolитические испытания, механизм выщелачивания.

DOI: 10.31857/S0033831123060035, **EDN:** NZCOXF

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с изотопами цезия стронций-90 является наиболее тепловыделяющим продуктом деления (ПД) в высокоактивных отходах (ВАО). Его период полураспада составляет 28.8 лет. В настоящее время, как правило, ⁹⁰Sr (совместно с ¹³⁷Cs) иммобилизуют в матрицах на основе стекла, таких как фосфатное и боросиликатное стекло [1, 2]. Недостатком стекол являются их термодинамическая нестабильность и склонность к спонтанной кристаллизации [3, 4], что является причиной снижения их эксплуатационных характеристик (прочности, химической и радиационной стойкости и т.д.), особенно под действием агрессивных факторов среды, таких как высокая температура, давление, ионизирующее излучение. Развитие концепции фракционирования приводит к изучению альтернативных форм иммобилизации

ВАО, таких как керамики на основе неорганических соединений, а также стеклокерамические матрицы [5–7]. Включение опасных радионуклидов (в частности, ⁹⁰Sr) в состав кристаллической решетки неорганических соединений на атомарном уровне является перспективным подходом для иммобилизации фракционированных ВАО.

Керамические матрицы являются перспективными для отверждения ВАО ввиду их высокой механической, термической, химической и радиационной устойчивости [8]. Для иммобилизации стронция в настоящее время исследуются матрицы со структурами перовскита [7, 9, 10], коснарита [8, 11–17], апатита [18–22], шеелита [23] и др.

Структура $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP, коснарит) исследуется как потенциальная матрица для иммобилизации радионуклидов. Каркас структуры состоит из четырех тетраэдров $[\text{PO}_4]$, объединенных вершина-

ми с шестью октаэдрами $[\text{ZrO}_6]$ общими атомами кислорода [8, 24]. Междоузельные пространства в соединениях со структурой коснарита могут быть заняты различными катионами – щелочными, щелочноземельными (в т.ч. стронцием) и редкоземельными элементами, а также, Cu, Ag, Mn, Zn, Co, Ni, Cd, Hg, Bi, Zr, Hf [8, 25]. В качестве кристаллических форм иммобилизации ВАО соединения со структурой коснарита обладают низкой скоростью выщелачивания радионуклидов [8, 13], низким тепловым расширением [8, 26] и высокой изоморфной емкостью по отношению к радионуклидам [8, 24].

Одним из главных требований, предъявляемых к матрице с включенными радионуклидами, является гидролитическая устойчивость. Поэтому в настоящей работе была исследована химическая устойчивость фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой коснарита, полученного золь-гель-методом. Для получения керамики на основе исследуемого фосфата использовали технологию электроимпульсного («искрового») плазменного спекания (ЭИПС), представляющую собой метод высокоскоростного горячего прессования [24]. Ранее была продемонстрирована высокая эффективность технологии ЭИПС для получения высокоплотных керамик со структурой NZP [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения порошка $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NZP к смеси растворов нитрата стронция ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, ч.) и оксихлорида циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, х.ч.), взятых в стехиометрических количествах, при постоянном интенсивном перемешивании постепенно прибавляли раствор 1 М ортофосфорной кислоты (H_3PO_4 , х.ч.). Полученный гель выпаривали при 80°C при постоянном перемешивании, сушили при 200°C в течение 2 ч до полного удаления влаги. Полученный порошок последовательно отжигали при температурах 600, 800 и 1000°C в течение 6 ч на каждой стадии.

Для получения керамик использовали установку Dr. Sinter model SPS-625. Порошки помещали в графитовую пресс-форму внутренним диаметром 12 мм и нагревали за счет пропускания миллисе-

кундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности (до 3 кА) в условиях приложения одноосного давления. Скорость нагрева составляла $V_h = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температуру спекания измеряли с помощью пирометра Chino IR-АН, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме (6 Па). Точность определения температуры составляла $\pm 10^\circ\text{C}$, точность поддержания давления – 1 МПа. Усадка (L) и скорость усадки ($V_{\text{усадки}}$) порошков контролировали с помощью dilatометра, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625. Спекание керамик проводили путем нагрева со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 600°C , затем – со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $T = 1200^\circ\text{C}$. Спекание осуществляли при давлении $P = 50$ МПа, которое прикладывали одновременно с началом нагрева. Изотермическая выдержка отсутствовала. Для удаления остатков графита с поверхности спеченных керамик проводился отжиг образцов в воздушной печи при температуре 750°C в течение 2 ч.

Плотность спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA. Для оценки параметров микроструктуры образцов использовали растровые электронные микроскопы (РЭМ) Tescan Vega 2 и JEOL JSM-6490, оснащенные рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCA-350. Рентгеновский фазовый анализ (РФА) состава порошков и керамик проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD-7000 (фильтрованное CuK_α -излучение).

Химическую устойчивость керамик исследовали методом выщелачивания в статическом режиме в течение 42 сут. Время испытания (42 сут) выбрано на основании опыта и обобщения результатов ранее проведенных испытаний – за данное время в большинстве случаев удается достигнуть близкого к стационарному значению скорости выщелачивания R . Испытания проводили при температуре 90°C в дистиллированной воде (pH 6.5), в минеральной воде (химический состав, мг/л: $\text{SO}_4^{2-} < 25$, $\text{HCO}_3^- 300\text{--}400$, $\text{Cl}^- < 10$, $\text{Na}^+ + \text{K}^+ 100\text{--}160$, $\text{Ca}^{2+} < 25$, $\text{Mg}^{2+} < 10$, pH 7.5), в кислом (0.01 М HCl, pH 2) и щелочном (0.01 М NaOH, pH 12) растворах (в соответствии с требованиями теста МСС-1, ГОСТ Р 52126-2003).

Составы кислой (рН 2) и щелочной сред (рН 12) выбирали таким образом, чтобы проанализировать влияние рН на скорость выщелачивания исследуемого фосфата. Объем контактного раствора составлял 15 мл. Концентрацию Sr в водных пробах определяли с помощью масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 по внешней градуировке. Градуировку проводили по растворам многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-A High-Purity Standards и с помощью времяпролетного масс-спектрометра iDplus Performance.

В процессе эксперимента рассчитывали нормализованную потерю массы NL_i [г/см²] i -го элемента по формуле

$$NL_i = a_{ki}/(M_{0i}S), \quad (1)$$

где a_{ki} – масса компонента i , перешедшего в раствор в процессе выщелачивания, г; M_{0i} – массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г, S – площадь поверхности образца, см².

Скорость выщелачивания R_i рассчитывали по формуле

$$R_i = NL_i/t_n, \quad (2)$$

где t_n – промежуток времени, сут.

Для определения механизма выщелачивания катионов из керамики использовали модель де Гроота–ван дер Слоота [27], которую можно представить в виде уравнения

$$\lg B_i = A \lg t + \text{const}, \quad (3)$$

где B_i – общий выход катионов Sr из образца за время контакта с водой, мг/м²; t – время контакта, сут. Величину B_i рассчитывали по формуле

$$B_i = C_i(L/S)\sqrt{t_n}/(\sqrt{t_n} - \sqrt{t_{n-1}}), \quad (4)$$

где C_i – концентрация Sr в растворе к концу n -го периода, мг/л; L/S – отношение объема раствора к площади поверхности образца, л/м²; t_n – суммарное время контакта на период n , сут; t_{n-1} – время контакта до начала периода n , сут. Значениям коэффициента A в уравнении (3) соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов: $A < 0.35$ – вымывание катионов с поверхности керамики; $A = 0.35-0.65$ – диффузия катионов из вну-

тренних слоев; $A > 0.65$ – растворение поверхностного слоя компаунда [28, 29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза были получены субмикронные порошки, размер частиц которых составляет менее 1 мкм (рис. 1, а). Порошки агломерированы; средний размер агломератов достигает 30–50 мкм (рис. 1, б). На рис. 1, в представлены дифрактограммы синтезированных порошков. По данным РФА, после отжига при 1000°C полученное соединение кристаллизовалось в ожидаемой структуре типа NZP, гексагональная сингония, пространственная группа $R-3$ (ICSD #33-1360). Пиков, соответствующих примесным фазам, на дифрактограммах не обнаружено (рис. 1, в). Теоретическая рентгенографическая плотность соединения $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ составляла 3.33 г/см³.

Температуру спекания порошков ограничивали 1200°C с целью минимизации или исключения разложения порошкового образца. Методом ЭИПС было изготовлено 5 одинаковых образцов $\varnothing 12$ мм; керамические образцы не имели макродефектов в виде сколов и трещин.

Диаграммы спекания керамики $Sr_{0.5}Zr(PO_4)_3$ методом ЭИПС в координатах Температура T –время процесса t –приложенное давление P представлены на рис. 2, а. Общая продолжительность процесса спекания без учета стадии охлаждения составляла 18 мин. Температурные зависимости усадки L и скорости усадки S порошков представлены на рис. 2, б. Зависимость $L(T)$ имеет классический трехстадийный характер (см. работу [30]). Как видно из рис. 2, а, стадия интенсивной усадки лежит в интервале температур от 920 до 1100°C. Максимальная скорость усадки наблюдается при $T = 980-990$ °C и составляет $S_{\text{усадки}} = 0.01$ мм/с (рис. 2, б).

Спеченные керамики имеют мелкозернистую микроструктуру со средним размером зерна ~2–3 мкм (рис. 3). Средняя относительная плотность спеченных образцов составляет ~97.6% от теоретической величины ($\rho_{\text{теор}} = 3.33$ г/см³). Фазовый состав керамики после спекания не изменился (рис. 1), что косвенно свидетельствует о высокой термической стабильности синтезированного соединения.

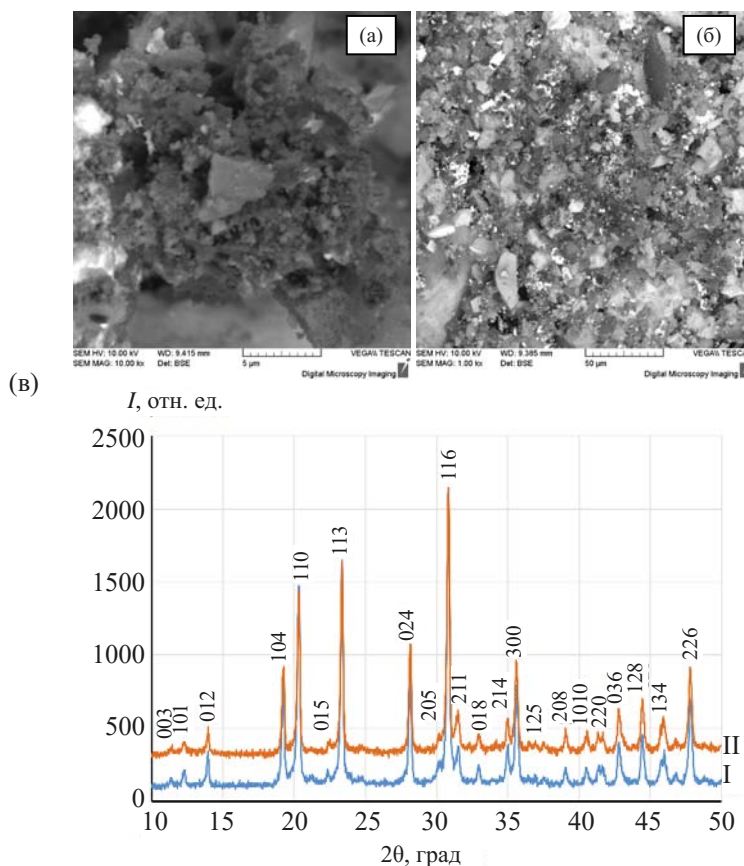


Рис. 1. Результаты исследований синтезированных порошков: (а, б) электронно-микроскопические фотографии порошков; (в) дифрактограммы порошка (I) и керамики (II) $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$.

Керамические образцы $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ исследовали на химическую устойчивость в дистиллированной и минеральной воде, кислотом (0.01 М НСl) и щелочном (0.01 М NaOH) растворах. Минимальные достигнутые на 42-е сутки скорости выщелачивания стронция из образцов $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ представлены в

табл. 1. Графики зависимости нормализованной потери массы NL и скорости выщелачивания R стронция от времени испытания t приведены на рис. 4.

При испытаниях в дистиллированной и в минеральной воде керамические образцы сохраняют свою целостность. Скорость выщелачивания строн-

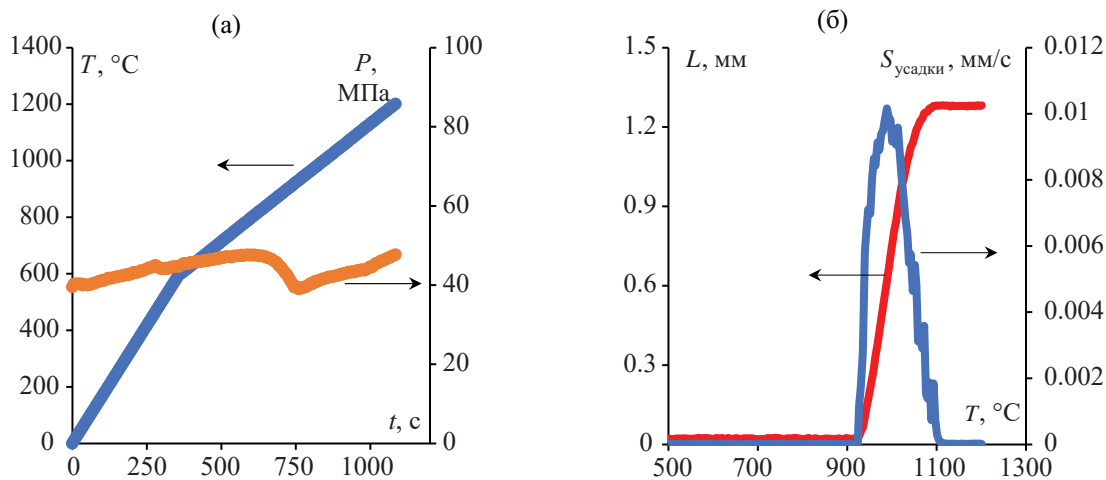


Рис. 2. Диаграмма спекания керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (а) и зависимости усадки и скорости усадки от температуры нагрева порошков (б).

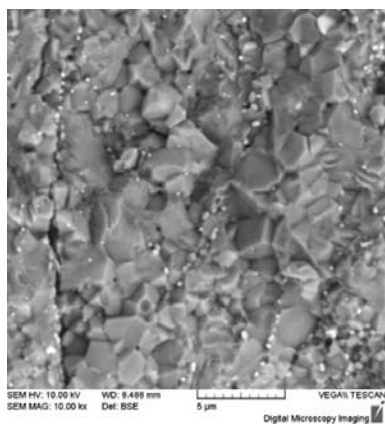


Рис. 3. РЭМ-изображение микроструктуры спеченной керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$.

ция из керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ после 42 сут испытаний в стационарном режиме в дистиллированной и в минеральной воде составляет 3.56×10^{-6} и 5.58×10^{-6} г/(см²·сут) соответственно. Для сравнения, скорость выщелачивания стронция из боросиликатных стекол в деионизованной воде при 90°C составляет $\sim 10^{-5}$ г/(см²·сут) [31], из МКФ-матрицы [32] и керамики на основе SrWO_4 [23] (бидистиллированная вода, $T = 23\text{--}25^\circ\text{C}$) – $10^{-5}\text{--}10^{-6}$ г/(см²·сут), из керамики на основе SrTiO_3 [33] (бидистиллированная вода, $T = 25^\circ\text{C}$) – $10^{-6}\text{--}10^{-7}$ г/(см²·сут), из керамики на основе $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ [34] (бидистиллированная вода, $T = 25^\circ\text{C}$) – 10^{-4} г/(см²·сут). В работе [35] изучали химическая устойчивость природного цеолита, загрязненного стронцием в различных средах при комнатной температуре. Авторы установили, что наименьшие скорости выщелачивания стронция достигаются в щелочной среде (рН 10). В кислой среде (рН 4) скорость выщелачивания стронция увеличивается на 2 порядка. Сравнение полученных значений R с известными

из литературы данными позволяет характеризовать исследуемые образцы как обладающие высокой гидролитической устойчивостью.

В кислой среде после 7 сут испытаний исследуемая керамика потеряла целостность и превратилась в мелкодисперсный порошок; величина R после испытания составляет 3.77×10^{-4} г/(см²·сут). Следует отметить, что реальная площадь поверхности S исследуемых керамик в этом случае больше, чем рассчитанная из геометрических размеров, из-за большой удельной поверхности порошков. Поэтому, по нашему мнению, полученные результаты испытаний в кислой среде характеризуют предельную величину R для соединения $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. По данным РФА, порошок, образовавшийся после проведения испытаний, имеет тот же состав, что и керамический образец до испытаний (рис. 5, а). Однако наблюдается незначительное увеличение фазы пирофосфата циркония ZrP_2O_7 . По данным рентгеновского микроанализа (РМА), осадок, оставшийся после выпаривания контактного раствора, представляет собой хлорид стронция (рис. 6), что, совместно с данными РФА оставшегося порошка, говорит о растворении исходной керамики в растворе 0.01 М HCl.

Наименьшая скорость выщелачивания достигается при испытаниях в щелочной среде – концентрации стронция в отобранных пробах были меньше предела обнаружения методом ИСП-МС (менее 0.1 мг/л). После испытания в щелочной среде образцы сохраняют свою целостность.

Фазовый состав поверхности образцов керамик после испытаний в дистиллированной воде и щелочной среде не изменился (рис. 5, б). После испы-

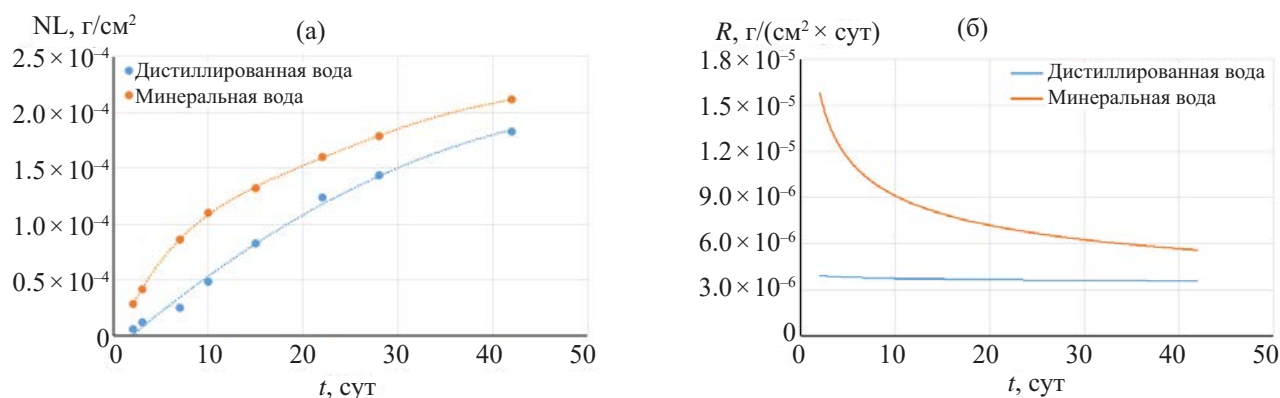


Рис. 4. Графики зависимости нормализованной потери массы NL (а) и скорости выщелачивания стронция R (б) от времени t испытания.

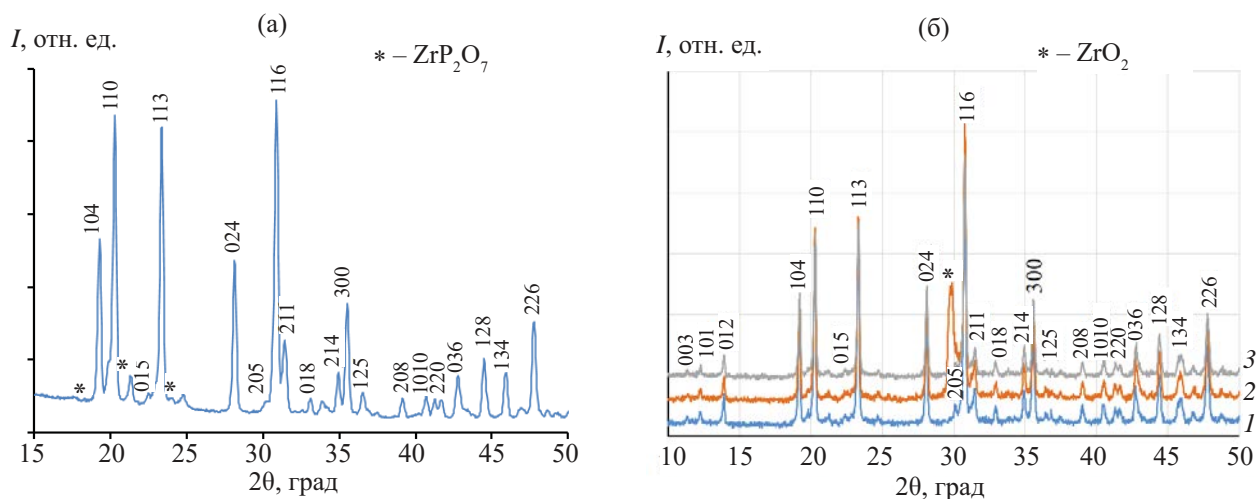


Рис. 5. Дифрактограммы порошка $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ после испытаний в кислом растворе (а) и керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (б) после испытаний в дистиллированной воде (1), минеральной воде (2) и щелочном растворе (3).

таний в минеральной воде на поверхности керамических образцов по результатам РФА наблюдалось появление вторичной фазы оксида циркония ZrO_2 .

Проанализируем результаты испытаний на выщелачивание.

В соответствии с моделью де Гроота–ван дер Слоота для определения механизма выщелачивания стронция из керамики $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ построили зависимость коэффициента B от времени экспери-

мента t в логарифмических координатах (рис. 7). Из данных представленных на рис. 6 видно, что при испытаниях в дистиллированной воде и в минеральной воде (до 7 сут) выщелачивание стронция происходит за счет растворения поверхностного слоя керамики, т.к. величина коэффициента A составляет ~ 1.05 (для дистиллированной воды) и ~ 1.12 (для минеральной воды). После 7 сут испытаний в минеральной воде происходит смена механизма выщелачивания стронция на вымывание с открытой поверхности керамики, так как величина коэффициента A составляет ~ 0.18 . По всей видимости, это связано с образованием фазы оксида циркония на поверхности образца керамики. Достоверно определить величину коэффициента A для кислой

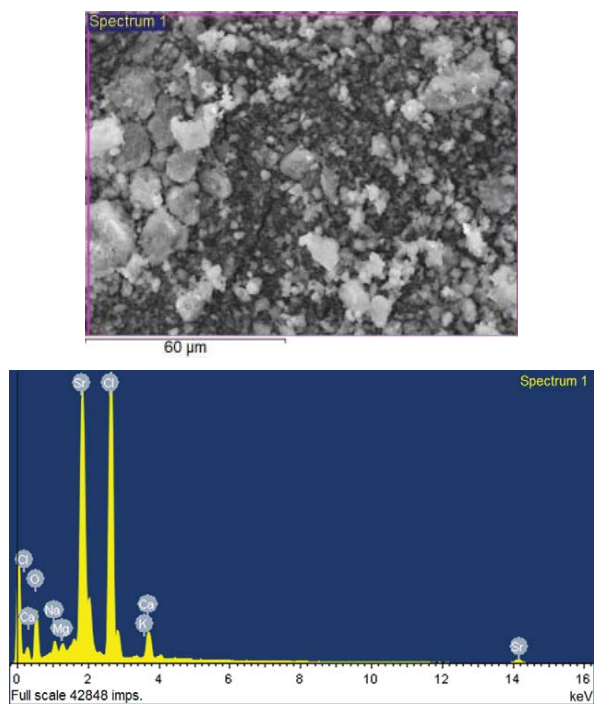


Рис. 6. Данные РМА осадка после выпаривания.

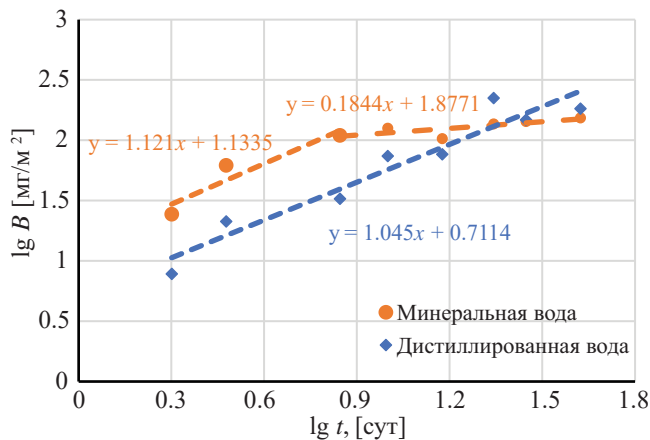


Рис. 7. Логарифмическая зависимость выхода Sr от времени контакта с дистиллированной и минеральной водой.

среды не представлялось возможным из-за разрушения образца, а в случае щелочной среды – из-за малых скоростей выщелачивания Sr в стационарном режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамики с относительной плотностью 97,6% на основе фосфата $\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой коснарита были получены методом электроимпульсного спекания. Общая продолжительность стадии спекания керамик составляла 18 мин. Керамические образцы обладают высокой гидролитической устойчивостью. Наименьшая скорость выщелачивания стронция при испытаниях в стационарном режиме при температуре 90°C в течение 42 сут достигается в щелочной среде (концентрация Sr в водных пробах оказывается меньше чувствительности прибора), что может быть обусловлено образованием фазы ZrO_2 на поверхности образца, затрудняющей доступ испытательной среды к поверхности образцов.

С использованием модели де Гроота–ван дер Слоота было показано, что кинетика выщелачивания Sr из керамики $\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в дистиллированной и минеральной (до 7 сут) воде определяется скоростью растворения поверхностного слоя керамики, а в минеральной воде (после 7 сут) – вымыванием с открытой поверхности керамики.

Полученные результаты предварительно свидетельствуют о том, что матрицы на основе соединений со структурой коснарита могут использоваться для иммобилизации ^{90}Sr . Однако необходимо провести подобные исследования с керамиками, содержащими ^{90}Sr и полученными в условиях реальных радиохимических производств.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-13-00308 (синтез порошков и получение керамик) и РФФИ № 20-21-00145 Росатом (гидролитические испытания).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ojovan M.I., Lee W.E.* // Metall. Mater. Trans. A. 2011. Vol. 42. P. 837–851.
2. *Stefanovsky S.V., Yudinsev S.V., Gieré R., Lumpkin G.R.* // Energy, Waste and Environment: Geological Society of London Special Publications. 2004. Vol. 236. P. 37–63.
3. *Montel J.M.* // C. R. Geosci. 2011. Vol. 343. P. 230–236.
4. *Wen M.F., Yu B., Luo M., Chen J.* // Adv. Mater. Res. 2012. Vol. 482–484. P. 58–61.
5. *Pilania R.K., Pathak N., Saini M., Sooraj K.P., Ranjan M., Dube C.L.* // Ceram. Int. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.188>.
6. *Zhang Y., Kong L., Ionescu M., Gregg D.J.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. Vol. 42, N 5. P. 1852–1876.
7. *Liu H., Wang H., Zhao J., Li J., Zhang X., Yang J., Zhu Y., Xie R., Zheng K., Huang H., Huo J.* // Ceram. Int. 2022. Vol. 48, N 23. Part A. P. 34298–34307.
8. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* // Materials. 2019. Vol. 12, N 16. Article 2638. <https://doi.org/10.3390/ma12162638>
9. *Shichalin O.O., Belov A.A., Zavyalov A.P., Papynov E.K., Azon S.A., Fedorets A.N., Buravlev I.Yu., Balanov M.I., Tananaev I.G., Shi Y., Zhang Q., Niu M., Liu W., Portnyagin A.S.* // Ceram. Int. 2022. Vol. 48, N 14. P. 19597–19605.
10. *Yang Y., Ning X., Luo S., Dong F., Li L.* // Procedia Environ. Sci. 2016. Vol. 31. P. 330–334.
11. *Pet'kov V., Asabina E., Loshkarev V., Sukhanov M.* // J. Nucl. Mater. 2016. Vol. 471. P. 122–128.
12. *Orlova A.I., Volgutov V.Yu., Mikhailov D.A., Bykov D.M., Skuratov V.A., Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V.* // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 446, N 1–3. P. 232–239.
13. *Wang J., Wei Y., Wang J., Zhang X., Wang Y., Li N.* // Ceram. Int. 2022. Vol. 48, N 9. P. 12772–12778.
14. *Hashimoto C., Nakayama S.* // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 440, N 1–3. P. 153–157.
15. *Hashimoto C., Nakajima Y., Terada T., Itoh K., Nakayama S.* // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 408, N 3. P. 231–235.
16. *Bohre A., Shrivastava O.P.* // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 433, N 1–3. P. 486–493.
17. *Wei Y., Luo P., Wang J., Wen J., Zhan L., Zhang X., Yang S., Wang J.* // J. Nucl. Mater. 2020. Vol. 540. Article 152366.
18. *Prekajski Dorđević M., Maletaškić J., Stanković N., Babić B., Yoshida K., Yano T., Matović B.* // Ceram. Int. 2018. Vol. 44, N 2. P. 1771–1777.
19. *Matovic B., Prekajski Djordjevic M., Maletaskic J., Yoshida K., Yano T.* // Energy Procedia. 2017. Vol. 131. P. 140–145.

20. Ravikumar R., Gopal B. // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 558. Article 153388.
21. Das P., Pathak N., Sanyal B., Dash S., Kadam R.M. // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 810. Article 151906.
22. Ravikumar R., Gopal B., Jena H. // J. Hazard. Mater. 2020. Vol. 394. Article 122552.
23. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Belov A.A., Portnyagin A.S., Fedorets A.N., Azarova Yu.A., Tananaev I.G., Sergienko V.I. // Vacuum. 2020. Vol. 180. Article 109628.
24. Alamo J., Roy R. // J. Mater. Sci. 1986. Vol. 21. P. 444–450.
25. Orlova A.I. // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 559. Article 153407.
26. Wang Y., Zhou Y., Song Y., Yang L., Liu F. // Ceram. Int. 2018. Vol. 44. P. 16698–16702.
27. De Groot G.J., Van der Sloot H.A. // Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes / Eds. T.M. Gilliam, C.C. Wiles. Philadelphia: ASTM, 1992. Vol. 2. P. 149–170.
28. Torras J., Buj I., Rovira M., de Pablo J. // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 186. P. 1954–1960.
29. Xue Q., Wang P., Li J.-S., Zhang T.-T., Wang S.-Y. // Chemosphere. 2017. Vol. 166. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.059>.
30. Rahaman M.N. Ceramic Processing and Sintering. New York: Dekker, 2003. 875 p.
31. Aloy A.S., Nikandrova M.V. // Radiochemistry. 2014. Vol. 56. P. 633–638. <https://doi.org/10.1134/S1066362214060095>
32. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 318. P. 2401–2405.
33. Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Azon S.A., Gridasova E.A., Parotkina Yu.A., Yagofarov V.Yu., Drankov A.N., Golub A.V., Tananaev I.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. P. 645–653. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050132>
34. Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Azon S.A., Golub A.V., Gerasimenko A.V., Parotkina Yu.A., Zavjalov A.P., Tananaev I.G., Sergienko V.I. // Nucl. Eng. Technol. 2021. Vol. 53, N 7. P. 2289–2294. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.01.024>
35. Shi M., Luo F., Miao Y., Xu Z., Yuan B., Li Y., Huang W., Lu X. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331. P. 4099–4110. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08465-0>

Study of the Chemical Stability of $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ Phosphate with a Cosnarite Structure in Various Environments

L. S. Alekseeva*, A. V. Nokhrin, A. I. Orlova, M. S. Boldin, A. V. Voronin,
A. A. Murashov, and V. N. Chuvil'dev

Lobachevsky State University, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru

Received March 24, 2023; revised September 29, 2023; accepted October 5, 2023

Samples of ceramics based on $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ phosphate with the structure of the kosnarite mineral ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, NZP) were obtained by electric pulse plasma sintering. Submicron phosphate powders with particle sizes less than 1 μm were obtained by the sol–gel method. Powders and ceramics have a single-phase NZP structure. The relative density of the ceramics was 97.6%. The chemical stability of the obtained ceramics was studied in static mode at 90°C in distilled and mineral water and in acidic and alkaline environments. The minimum achieved leaching rates were $\sim 10^{-4}$ – 10^{-6} g/(cm² day). The influence of the contact environment on the rate and mechanism of Sr leaching from $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ceramic samples within 42 days was studied. It has been shown that Sr leaching occurs due to the dissolution of the surface layer of ceramics when tested in distilled water and in mineral water (up to 7 days) and due to Sr leaching from the open ceramic surface after 7 days of testing in mineral water.

Keywords: mineral-like matrices, kosnarite, ceramics, hydrolytic tests, leaching mechanism

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПИРИДИНОВ В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, Г. В. Костикова^в,
А. М. Федосеев^в, О. И. Артюшин^г, В. К. Брель^{г,*}

^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

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

*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023, после доработки 02.08.2023, принята к публикации 03.08.2023

Исследована экстракция U(VI), Th(IV), Am(III) и Eu(III) растворами фосфорилированных пиридинов из азотнокислых растворов. Установлена стехиометрия экстрагируемых комплексов. По своей экстракционной способности эти соединения уступают бис(дифенилфосфинил)метану, однако значительно превосходят оксиды карбамоилметилфосфинов. Увеличение числа фосфиноксидных групп в молекулах фосфорилированных пиридинов приводит к значительному снижению их экстракционной способности и селективности при экстракции Am(III) и Eu(III) из азотнокислых растворов.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), америций(III), европий(III), азотная кислота, фосфорилированные пиридины, фосфиноксиды.

DOI: 10.31857/S0033831123060047, **EDN:** NZDTYN

Экстракционные методы широко используются в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам(III) в азотнокислых средах обладают полидентатные нейтральные фосфорорганические соединения [2–8]. Однако эти соединения отличаются низкой селективностью при разделении трехвалентных актинидов и лантанидов. Существенно более высокую селективность демонстрируют экстрагенты с «мягкими» донорными центрами – атомами серы и азота [6]. Опубликовано большое число работ, посвященных использованию полиазотсодержащих гетероциклических лигандов [9–13], а также ами-

дов N-гетероциклических карбоновых и дикарбоновых кислот [14–17], содержащих как «жесткие» C=O-донорные центры, так и пиридиновые атомы азота, которые являются «мягкими» донорами, для разделения актинидов и лантанидов. Высокой селективностью при разделении пар Am/Eu и Am/Cm обладает фосфорилированный пиридин 1 [18]. Отмечено, что его аналоги с *трет*-бутильными или алкоксильными заместителями при атомах фосфора обладает значительно меньшей экстракционной способностью и селективностью [19].

С целью исследования влияния строения фосфорилированных пиридинов на их экстракционную способность и селективность синтезированы

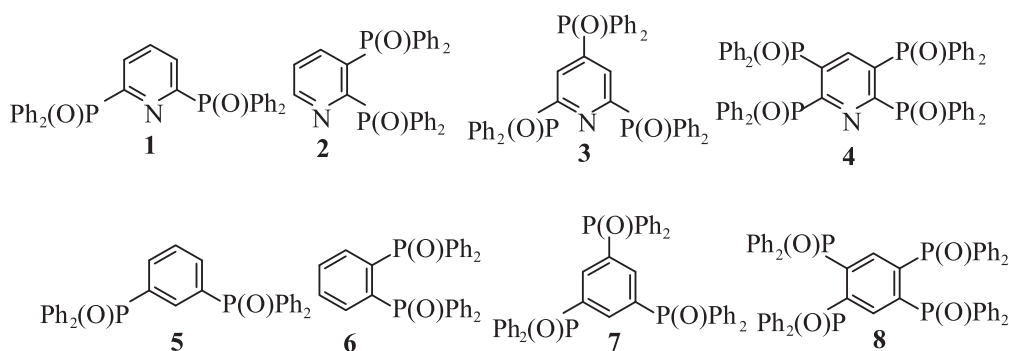


Схема 1.

соединения 2–4 [20, 21], отличающиеся от 1 числом фосфорильных групп и расположением P=O-групп относительно атома азота. Проведено сопоставление экстракционных свойств этих реагентов и их аналогов – фосфорилированных бензолов 5–8 (схема 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений 2–4 описан в предыдущих работах [20, 21]. Методика проведения экстракции U(VI), Th(IV), Eu(III) и Am(III) описана в предыдущей работе [22]. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки х.ч. Исходная концентрация U(VI), Th(IV) и Eu(III) составляла 1×10^{-5} моль/л, концентрация азотной кислоты в водной фазе варьировалась в интервале 0.1–7.0 моль/л. Содержание Eu(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 XSeries 2 (Thermo Scientific, 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 $^{241}\text{Am(III)}$ определяли как отношение γ -активности аликвот равновесных органической и водной фаз. Радиометрическое определение активности проб проводили при помощи γ, β, α -спектрометра-радиометра МКГБ–01 производства Scientific Technical Centre RADEK Ltd. на основе 51×51 мм NaI-детектора. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах

определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами соединений 2 и 4 в дихлорэтано (рис. 1). Наблюдаемая при этом зависимость D –[HNO_3] с максимумом соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов U(VI) и Th(IV) и связана с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагентов азотной кислотой. Положение максимума на кривой зависимости D –[HNO_3] смещается в область меньшей кислотности водной фазы при экстракции соединением 2. В области низкой концентрации HNO_3 соединение 2 экстрагирует U(VI) и Th(IV) более эффективно, чем 4. С ростом концентрации HNO_3 различие в величинах D для соединений 2 и 4 уменьшается, и при [HNO_3] > 3 моль/л соединение 4 экстрагирует U(VI) и Th(IV) более эффективно, чем соединение 2 (рис. 1).

Методом сдвига равновесия определены стехиометрические соотношения металл : экстрагент в комплексах, экстрагируемых растворами соединений 2–4 из растворов 3 моль/л HNO_3 . При экстракции U(VI) тангенс угла наклона зависимостей $\lg D_{\text{U}} - \lg [L]$ близок к 1.5 для всех этих фосфорилированных пиридинов (рис. 2), что соответствует переходу ионов U(VI) в органическую фазу в виде смеси моно- и дисольватов. Тангенс угла наклона зависимостей $\lg D_{\text{Th}} - \lg [L]$ составляет 1.84 ± 0.1 , 1.80 ± 0.1 и 1.54 ± 0.1 при экстракции растворами соединений 2, 3 и 4 соответственно (рис. 2). Это указывает

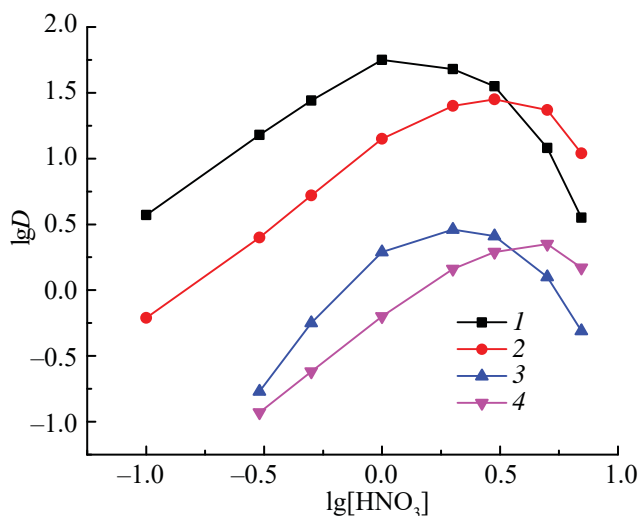


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1, 2) и Th(IV) (3, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.0001 моль/л соединений 2 (1, 3) и 4 (2, 4) в дихлорэтане.

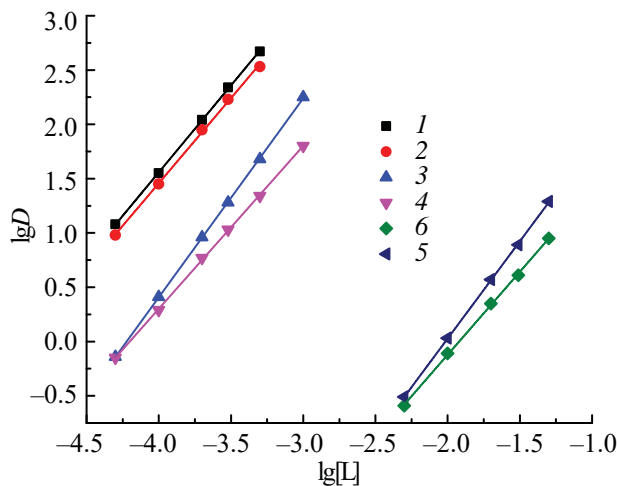


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1, 2, 6) и Th(IV) (3–5) от концентрации соединений 2 (1, 3), 4 (2, 4) и 3 (5, 6) в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

на то, что Th(IV) при экстракции соединениями 2 и 3 переходит в органическую фазу в основном в виде дисольватов, а при экстракции соединением 4 – в виде смеси моно- и дисольватов.

Для сравнения экстракционной способности фосфорилированных пиридинов 2–4 и фосфорилированных бензолов 6–8 по отношению к U(VI) и Th(IV) в табл. 1 приведены данные по экстракции этих ионов из азотнокислых растворов. Видно, что соединения 2 и 4 экстрагируют U(VI) и Th(IV) менее эффективно, чем 6 и 8. Лишь соединение 3 экстрагирует Th(IV) более эффективно, чем соединение 7. Ранее методом рентгеноструктурного анализа было показано, что только фосфорильные группы лигандов 2 и 4, находящиеся в *орто*-положении между собой, участвуют в комплексообразовании с ионами UO_2^{2+} [20, 21]. Увеличение расстояния между PO- группами в молекулах соединений 3 и 7 препятствует образованию устойчивых комплексов U(VI) и Th(IV) с этими лигандами и приводит к резкому снижению экстракционной способности этих соединений (табл. 1).

Ионы Am(III) и Eu(III) экстрагируются соединениями 2–4 значительно менее эффективно, чем U(VI) и Th(IV). Характер зависимостей D_{Am} и D_{Eu} от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе (рис. 3) соответствует экстракции этих ионов соединениями 2 и 4 в виде координационно сольватированных нитратов [7]. При концентрации HNO_3

выше 0.5 моль/л соединение 4 экстрагирует Am(III) и Eu(III) более эффективно, чем 2. Экстракционная способность соединения 3 по отношению к Am(III) и Eu(III) крайне низкая: при концентрации этого экстрагента в дихлорэтане 0.01 моль/л величины D_{Am} и D_{Eu} не превышают 0.01. При экстракции раствором соединения 4 во всем исследованном интервале концентрации HNO_3 $D_{\text{Am}} > D_{\text{Eu}}$. При экстракции раствором соединения 2 коэффициент разделения Am и Eu ($\beta_{\text{Am/Eu}} = D_{\text{Am}}/D_{\text{Eu}}$) уменьшается с ростом концентрации HNO_3 (рис. 3), и при $[\text{HNO}_3] > 1$ моль/л $D_{\text{Eu}} > D_{\text{Am}}$.

Методом сдвига равновесия определены стехиометрические соотношения металл : экстрагент в комплексах Am(III) и Eu(III), экстрагируемых растворами соединений 2 и 4 из растворов 2 моль/л HNO_3 . Тангенс угла наклона зависимостей $\lg D - \lg [L]$ близок к 2 при экстракции Am(III) и Eu(III) соеди-

Таблица 1. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами соединений 2–4 и 6–8 в дихлорэтане из раствора 2 моль/л HNO_3

| Соединение, концентрация моль/л | $\lg D_{\text{U}}$ | $\lg D_{\text{Th}}$ |
|---------------------------------|--------------------|---------------------|
| 2, 0.0001 | 1.68 | 0.46 |
| 3, 0.01 | -0.11 | 0.03 |
| 4, 0.0001 | 1.40 | 0.16 |
| 6, 0.0001 [21] | 1.90 | 0.92 |
| 7, 0.01 [21] | 0.02 | -0.48 |
| 8, 0.0001 [21] | 1.82 | 0.84 |

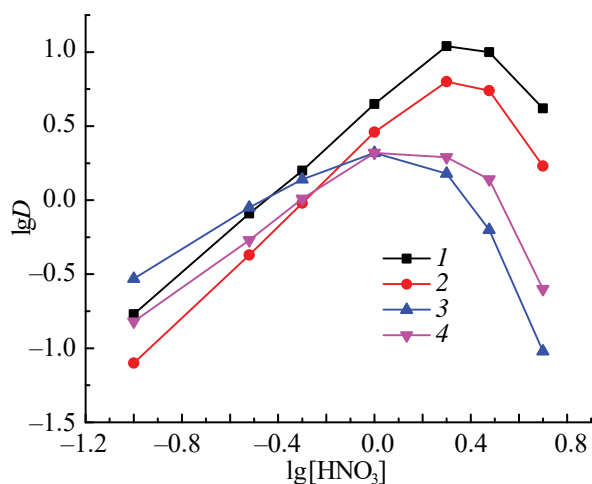


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Am(III) (1, 3) и Eu(III) (2, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединений 2 (3, 4) и 4 (1, 2) в дихлорэтано.

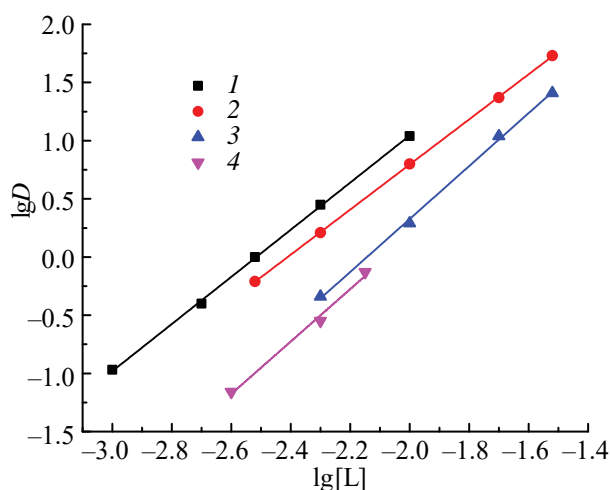


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Am(III) (1, 4) и Eu(III) (2, 3) от концентрации соединений 2 (3, 4) и 4 (1, 2) в дихлорэтано при экстракции из раствора 2 моль/л HNO_3 .

нением 4 (рис. 4), что соответствует переходу этих ионов в органическую фазу в виде дисольватов. При экстракции соединением 2 тангенс угла наклона зависимостей $\lg D - \lg [L]$ составляет 2.24 ± 0.05 , что указывает на присутствие ди- и трисольватов в органической фазе.

Сравнение экстракционной способности фосфорилированных пиридинов 2 и 4 и фосфорилированных бензолов 6 и 8 по отношению к Am(III) и Eu(III) в азотнокислых средах (табл. 2) показало, что соединения 2 и 4 экстрагируют Am(III) и Eu(III) менее эффективно, чем 6 и 8. Особенно это заметно в случае дифосфорилированных соединений 2 и 6. Можно предположить, что для этих соединений комплексобразование с ионами Am(III) и Eu(III) происходит при участии двух $\text{P}=\text{O}$ -групп, находящихся в *орто*-положении между собой [23]. Наличие атома азота в молекуле соединения 2 приводит к ослаблению донорной способности фосфорильных групп и снижению экстракционной способности этого соединения по сравнению с диоксидом 6. По

Таблица 2. Коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III) при экстракции растворами 0.01 моль/л соединений 2, 4, 6 и 8 в дихлорэтано из раствора 2 моль/л HNO_3 .

| Соединение | $\lg D_{\text{Am}}$ | $\lg D_{\text{Eu}}$ | $\beta_{\text{Am/Eu}}$ |
|------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| 2 | 0.18 | 0.29 | 0.77 |
| 4 | 1.04 | 0.81 | 1.70 |
| 6 [21] | 1.20 | 1.08 | 1.32 |
| 8 [21] | 1.13 | 1.03 | 1.26 |

своей экстракционной способности по отношению к Am(III) соединения 2 и 4 несколько уступают бис(дифенилфосфинил)метану [7] и значительно превосходят оксиды карбамоилметилфосфинов [24], однако их селективность при экстракции Am(III) и Eu(III) достаточно низкая.

По своей экстракционной способности фосфорилированные пиридины 2–4 существенно уступают соединению 1 [18]. Его высокая экстракционная способность по отношению к Am(III) и Eu(III) связана с участием двух $\text{P}=\text{O}$ -групп и атома азота лиганда 1 в комплексобразовании с ионами металлов, что было подтверждено методом ЯМР-титрования нитрата лантана в ацетонитриле [18]. Определяющее влияние наличия фрагмента $\text{P}(\text{O})-\text{CH}-\text{N}-\text{CH}-\text{P}(\text{O})$ в молекуле соединения 1 на его экстракционную способность подтверждает сопоставление величин D_{Am} при экстракции растворами 0.001 моль/л растворами соединений 1 и 5 в нитробензоле, составляющих 4.7 и <0.001 соответственно [18].

Соединения 3 и 4 также содержат фрагмент $\text{P}(\text{O})-\text{CH}-\text{N}-\text{CH}-\text{P}(\text{O})$, однако увеличение в их молекулах числа фосфорильных групп по сравнению с соединением 1, по-видимому, снижает донорную способность атома азота в этом фрагменте и ограничивает возможности его участие в комплексобразовании. Этим определяется снижение экстракционной способности соединений 3 и 4 по сравнению с 1 и их низкая селективность при экстракции Am(III) и Eu(III).

Представленные данные показали, что фосфорилированные пиридины 2 и 4 обладают высокой экстракционной способностью по отношению к U(VI), Th(IV), Am(III) и Eu(III) в азотнокислых средах, значительно превышающую таковую оксидов карбамоилметилфосфинов. Увеличение числа фосфорильных групп в молекулах фосфорилированных пиридинов 3 и 4 приводит к значительному снижению их экстракционной способности и селективности при экстракции Am(III) и Eu(III) из азотнокислых растворов по сравнению с соединением 1.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Синтез исследуемых соединений 2–8 выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-13-00329). Экстракционные исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания 2023 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., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E.* // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, N 13. P. 1156.
<https://doi.org/10.1134/S0016702916130115>
2. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
3. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 123.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>
4. *Werner E.J., Biros S.M.* // *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 2067. doi 10.1039/C9QO00242A
5. *Bhattacharyya A., Mohapatra P.K.* // *Radiochim. Acta.* 2019. Vol. 107. P. 931.
<https://doi.org/10.1515/ract-2018-3064>
6. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943; *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustyniuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 9. P. 943.
<https://doi.org/10.1070/RCR4588>
7. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // *Успехи химии.* 1996. Т. 65, № 11. С. 1052; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // *Rus. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. N 11. P. 973.
<https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>
8. *Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Baulina T.V., Vavina A.V., Sukat G Ya., Matveev S.V., Godovikov I.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.* // *Polyhedron.* 2018. Vol. 142. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.12.025>
9. *Kolaric Z.* // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. P. 4208.
10. *Ekberg C., Fermvik A., Retegan T., Skarnemark G., Foreman M.R.S., Hudson M.J., Englund S., Nilsson M.* // *Radiochim Acta.* 2008. Vol. 96. P. 225.
11. *Trumm S., Geist A., Panac P.J., Fanghanel T.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2011. Vol. 29. P. 213.
12. *Lewis F.W., Harwood L.M., Hudson M.J., Drew M.G.B., Hubscher-Bruder V., Videva V., Arnaud-New F., Stamberg K., Vyas S.* // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. P. 4993.
13. *Panak P.J., Geist A.* // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. P. 1199.
14. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Ткаченко Л.И.* // *Радиоохимия.* 2014. Т. 56. С. 481.
15. *Ustyniuk Yu.A., Gloriovov I.P., Kalmykov S.N., Mitrofanov A.A., Babain V.A., Alyapyshev M.Yu., Ustyniuk N.A.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014. Vol. 32. P. 508.
16. *Alyapyshev M., Babain V., Borisova N., Eliseev I., Kirsanov D., Kostin A., Legin A., Reshetova M., Smirnova Z.* // *Polyhedron.* 2010. Vol. 29. P. 1998.
17. *Alyapyshev M., Ashina J., Dar'in D., Kenf E.V., Kirsanov D., Tkachenko L., Legin A., Starova G., Babain V.* // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 68642.
18. *Matveev P.I., Borisova N.E., Andreadi N.G., Zakirova G.G., Petrov V.G., Belova E.V., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F.* // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. P. 2554.
<https://doi.org/10.1039/C8DT04729D>
19. *Konopkina E.A., Matveev P.I., Huang P.W., Kirsanova A.A., Chernysheva M.G., Sumyanova T.B., Domnikov K.S., Shi W.-Q., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Borisova N.E.* // *Dalton Trans.* 2022. Vol. 51. P. 11180.
<https://doi.org/10.139/d2dt01007k>
20. *Артюшин О.И., Вологжанина А.В., Брель В.К.* // *ЖОХ.* 2021. Т. 91, № 4. С. 653.
21. *Artyushin O.I., Vologzhanina A.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.* // *Mendeleev Commun.* 2021. Vol. 31. P. 306.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.05.009>

22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Костикова Г.В., Федосеев А.М., Брель В.К. // ЖОХ. 2022. Т. 92, N 8. С. 1289; Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Kostikova G.V., Fedoseev A.M., Brel V.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. P. 1479. <https://doi.org/10.1134/S1070363222080163>
23. Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P., Stash A.I., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Godovikov I.A., Aysin R.R., Moiseeva A.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // Polyhedron. 2021. Vol. 198. Article 115085. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115085>
24. Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Koiro O.E., Pribylova G.A., Nesterova N.P., Medved T.Y., Kabachnik M.I. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4, N 1. P. 61.

Extraction Properties of Polyphosphorylated Pyridines in Nitric Acid Media

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, G. V. Kostikova^c, A. M. Fedoseev^c,
O. I. Artyushin^d, and V. K. Brel^{d*}

^a Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^b Institute of Microelectronics and High Pure Materials, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^c Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia

^d Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119334 Russia

* e-mail: v_brel@mail.ru

Received June 30, 2023; revised August 2, 2023; accepted August 3, 2023

The extraction of U(VI), Th(IV), Am(III), and Eu(III) with solutions of phosphorylated pyridines from nitric acid solutions has been studied. The stoichiometry of the extractable complexes was established. In terms of their extraction ability, these compounds are inferior to bis(diphenylphosphinyl)methane, but they are significantly superior to carbamoylmethylphosphine oxides. An increase in the number of phosphine oxide groups in the molecules of phosphorylated pyridines leads to a significant decrease in their extraction ability and selectivity in the extraction of Am(III) and Eu(III) from nitric acid solutions.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), americium(III), europium(III), nitric acid, phosphorylated pyridines, phosphine oxides

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ ПИРАЗИНАМИ

© 2023 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, О. И. Артюшин^в,
Е. В. Смирнова^г, Г. В. Костикова^г, А. М. Федосеев^г, В. К. Брель^{б,*}

^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 элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

^г Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

* e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023, после доработки 14.11.2023, принята к публикации 15.11.2023

Изучена экстракция U(VI), Th(IV), Am(III) и лантанидов(III) из растворов азотной кислоты растворами фосфорилированных пиразинов в органических растворителях. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента и концентрации HNO₃ в водной фазе на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу. Установлено, что среди изученных соединений наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах обладает диоксид бис(дифенилфосфин)хиноксалина.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), америций(III), лантаниды(III), фосфорилированные пиразины.

DOI: 10.31857/S0033831123060059, **EDN:** NZEFZO

В процессах переработки отработанного ядерного топлива для концентрирования и разделения актинилов и лантанидов широко используются экстракционные методы [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах обладают полифункциональные фосфорорганические реагенты [2–5]. Опубликовано большое число работ, посвященных использованию амидов N-гетероциклических карбоновых и дикарбоновых кислот для разделения актинилов и лантанидов [6–10]. В последнее время возрос интерес к исследованию экстракционных свойств N,O-донорных лигандов, имеющих в своем составе фосфиноксидные фрагменты, закрепленные на N-гетероциклическом каркасе [11–13]. Например, 2,6-(дифенилфосфорил)пиридин, содержащий как «жесткие» P=O-донорные центры, так

и пиридиновый атом азота, который является «мягким» донором, показал высокую селективность при разделении пар Am/Eu и Am/Cm [11].

Ранее нами были исследованы экстракционные свойства 2,3-(дифенилфосфорил)пиридина в азотнокислых средах [14, 15]. Это соединение содержит две фосфорильные группы, присоединенные к N-гетероциклическому фрагменту. Известно, что диоксиды алкилендифосфинов обладают высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам. Природа мостика между двумя дифенилфосфорильными группами молекулы диоксидов дифосфинов существенно влияет на их экстракционную способность [16]. Диоксид тетрафенилэтилендифосфина экстрагирует актиниды и лантаниды из азотнокислых растворов значительно менее эффективно, чем диоксид тетрафенилме-

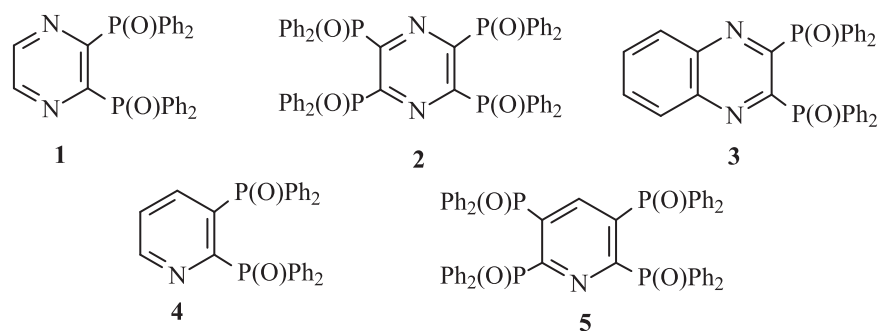


Схема 1.

тилендифосфина (ТФМДФО) [16]. Это связано с тем, что увеличение длины алкиленового мостика в молекуле ТФМДФО приводит к разрушению системы сопряженных связей, возникающих при образовании шестичленного хелатного цикла в результате комплексообразования ТФМДФО с ионами актинидов и лантанидов [16]. В то же время замена в молекуле диоксида этиленового мостика между фосфорильными группами на виниленовый приводит к восстановлению системы сопряженных связей, несмотря на образование семичленного цикла при комплексообразовании этого лиганда с ионами металлов [17–19]. Это приводит к значительному повышению коэффициентов распределения U(VI) и Am(III) при их экстракции из азотнокислых растворов [17–19]. По этой же причине замена этиленового мостика на *o*-фениленовый [20, 21] или пиридиновый [15] фрагменты приводит к резкому повышению коэффициентов распределения актинидов и лантанидов.

Цель данной работы – исследование влияния строения фосфорилированных пиразинов на эффективность экстракции актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов. Для этого рассмотрено межфазное распределение U(VI), Th(IV), Am(III) и Ln(III) между растворами HNO₃ и органической фазой, содержащей соединения 1–3. Эффективность экстракции ионов металлов этими экстрагентами сопоставлена с данными по экстракции фосфорилированными пиридинами 4 и 5 [15] (Схема 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений 1–3 описан в работе [22]. В качестве органических растворителей использовали 1,2-дихлорэтан, нитробензол и хлороформ мар-

ки х.ч. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Распределение Ln(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали в интервале концентрации HNO₃ 0.3–7.0 моль/л. Исходные водные растворы с концентрацией каждого элемента 2×10^{-6} моль/л готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO₃ до требуемой концентрации. Все Ln(III) (кроме Pm) присутствовали в исходных водных растворах. Используемые реактивы соответствовали марке х.ч.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притёртыми пробками при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объёмов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (*D*).

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 XSeries 2 (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10%. Коэффициенты распределения ²⁴¹Am(III) определяли как отношение γ -активности аликвот равновесных органической и водной фаз. Концентрацию HNO₃ в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

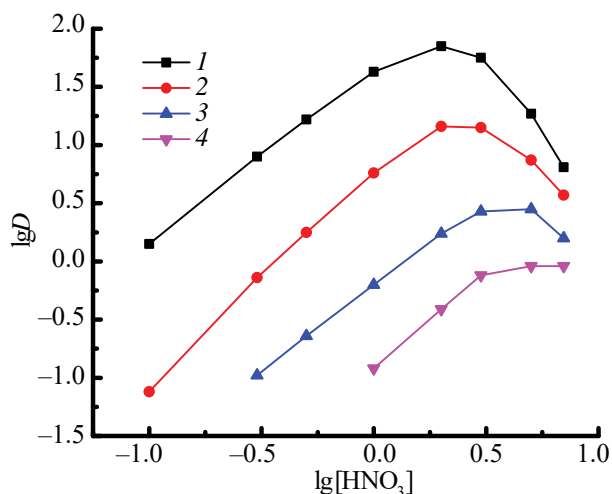


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U (1, 3) и Th (2, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.0002 моль/л соединений 3 (1, 3) и 2 (2, 4) в дихлорэтане.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами соединений 1 и 3 в дихлорэтане (рис. 1). Наблюдаемая при этом зависимость D – $[\text{HNO}_3]$ с максимумом соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов U(VI) и Th(IV) и связана с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагентов азотной кислотой.

Сопоставление данных по экстракции U(VI) и Th(IV) реагентами 1–5 (табл. 1) показало, что соединения 1 и 2 с пиразиновыми фрагментами между P(O)-группами экстрагируют эти ионы значительно менее эффективно, чем диоксиды 4 и 5 с пиридиновыми группами. Из рассмотренных фосфорилированных пиразинов экстрагент 3, в молекуле которого две P=O-группы связаны хиноксалиновым циклом, извлекает U(VI) и Th(IV) в органическую фазу наиболее эффективно. Отметим, что соединения 2–5 экстрагируют U(VI) более эффективно, чем Th(IV), тогда как при экстракции диоксидом 1, а также ТФМДФО $D_{\text{Th}} > D_{\text{U}}$.

Методом сдвига равновесия показано, что соединения 1–3 экстрагируют U(VI) из азотнокислых растворов в виде моно- и дисольватов (тангенс угла наклона зависимостей $\lg D_{\text{U}}$ – $\lg[\text{L}]$ составляет 1.26 ± 0.1 , 1.37 ± 0.11 и 1.74 ± 0.1 для соединений 1, 2 и 3

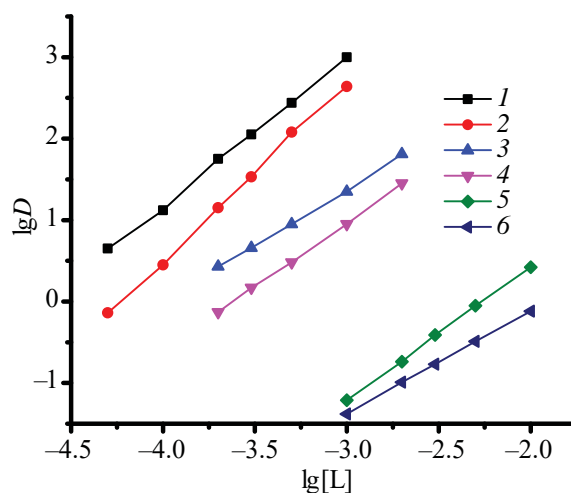


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения U (1, 3, 6) и Th (2, 4, 5) от концентрации соединений 1 (5, 6), 2 (3, 4) и 3 (1, 2) в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

соответственно) (рис. 2). Соединение 3 экстрагирует Th(IV) в виде ди- и трисольватов, а соединения 1 и 2 – в виде моно- и дисольватов (тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Th}}$ – $\lg[\text{L}]$ составляет 1.64 ± 0.1 , 1.57 ± 0.11 и 2.25 ± 0.1 для соединений 1, 2 и 3 соответственно).

Сопоставление данных по экстракции ионов Ln(III) из азотнокислых растворов реагентами 1–4 (рис. 3) показало, что соединение 1 с пиразиновым фрагментом между P(O)-группами экстрагирует ионы Ln(III) значительно менее эффективно, чем соединение 4 с пиридиновым фрагментом. Увеличение числа фосфорильных групп в молекуле соединения 2 по сравнению с соединением 1 приводит к увеличению его экстракционной способности по отношению к легким и тяжелым лантанидам(III). При экстракции Eu(III)–Tb(III) значения D_{Ln} несколько больше в системе с 1, чем с 2.

Таблица 1. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами соединений 1–5 в дихлорэтане из раствора 3 моль/л HNO_3

| Соединение, концентрация (моль/л) | $\lg D_{\text{U}}$ | $\lg D_{\text{Th}}$ |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------|
| 1, 0.01 | –0.12 | 0.42 |
| 2, 0.001 | 1.35 | 0.95 |
| 3, 0.001 | 3.0 | 2.64 |
| 4, 0.001 [15] | 3.15 | 2.25 |
| 5, 0.001 [15] | 3.0 | 1.81 |

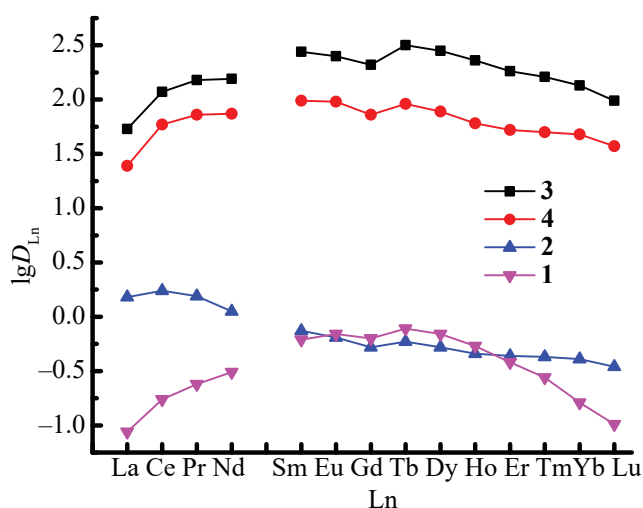


Рис. 3. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.05 моль/л соединений 1–4 в дихлорэтане из растворов 3 моль/л HNO₃.

Соединение **3**, в молекуле которого две P=O-группы связаны хиноксалиновым циклом, экстрагирует Ln(III) наиболее эффективно. Ранее методами ИК, ЯМР ³¹P спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что в комплексах Ce(III) и Nd(III) координация лиганда **3** осуществляется только за счет P=O-групп по хелатному типу [23].

При изучении влияния концентрации HNO₃ в водной фазе на экстракцию Ln(III) и Am(III) раствором соединения **3** в дихлорэтане получены зависимости D –[HNO₃] с максимумом (рис. 4). Положе-

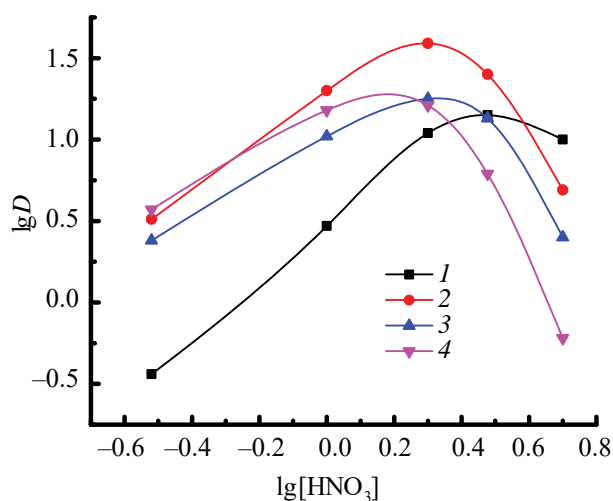


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Lu(III) (1), Eu(III) (2), La(III) (4) и Am(III) (3) от концентрации HNO₃ в водной фазе при экстракции растворами 0.02 моль/л соединения **3** в дихлорэтане.

ние максимума на кривой зависимости D –[HNO₃] смещается в область большей кислотности водной фазы по мере увеличения атомного номера лантанида от La(III) к Lu(III). Во всем исследованном диапазоне концентрации HNO₃ Am(III) экстрагируется соединением **3** менее эффективно, чем Eu(III) (рис. 4). При экстракции Am(III) и Ln(III) из раствора 3 моль/л HNO₃ растворами 0.02 моль/л соединения **3** в дихлорэтане коэффициент разделения Am(III) и Eu(III) составляет 0.48. Ранее было

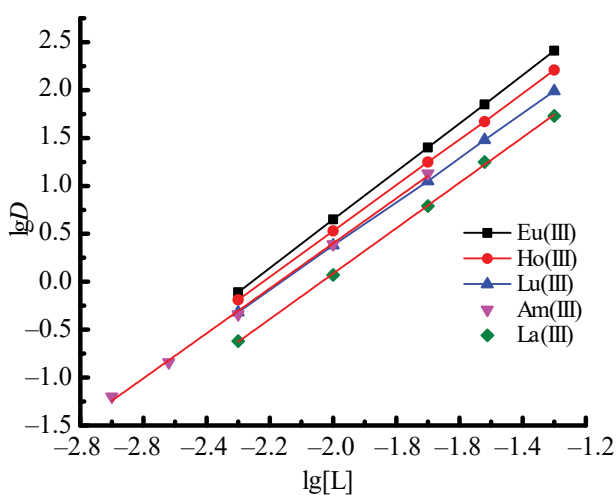


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) и Am(III) от концентрации соединения **3** в дихлорэтане при экстракции из растворов 3 моль/л HNO₃.

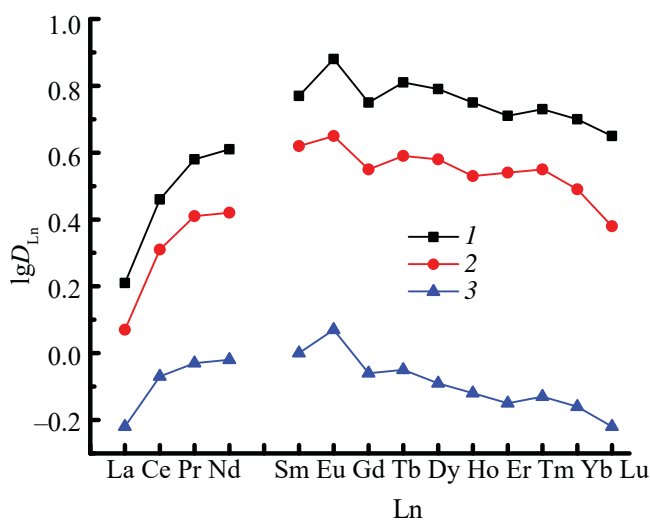


Рис. 6. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения **3** в нитробензоле (1), дихлорэтане (2) и хлороформе (3) из растворов 3 моль/л HNO₃.

показано, что соединение **4** также экстрагирует Am(III) из растворов HNO₃ менее эффективно, чем Eu(III) [15].

Стехиометрическое соотношение Ln(III), Am(III): экстрагент **3** в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 5) показали, что соединение **3** в дихлорэтане экстрагирует Ln(III) и Am(III) из азотнокислых растворов в форме ди- и трисольватов.

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффективность экстракции Ln(III) соединением **3** из азотнокислых растворов. Значения D_{Ln} возрастают в ряду хлороформ < дихлорэтан < нитробензол по мере увеличения их полярности и сольватирующей способности (рис. 6). Следует отметить, что в системе с соединением **3** величина D_{Eu} увеличивается при переходе от дихлорэтана к нитробензолу в 1.9 раза, тогда как такой переход в системе с ТФМДФО сопровождается увеличением D_{Eu} в 33.6 раза [24].

Представленные данные показали, что экстракционная способность фосфорилированных пиразинов по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах ниже, чем у фосфорилированных пиридинов и бензолов. Возможной причиной этого является изменение электроноакцепторных свойств гетероароматического фрагмента между фосфорильными группами молекул этих соединений. В отличие от 2,6-(дифенилфосфорил)пиридина соединения **1–3** не проявляют заметной селективности при экстракции Am(III) и Eu(III). Наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к рассмотренным ионам обладает диоксид бис(дифенилфосфин)хиноксалина. Этот экстрагент может найти применение для эффективного извлечения актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2023 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИФХЭ РАН и ИНЭОС РАН. Синтез исследуемых соединений выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00329).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E.* // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, N 13. P. 1156.
<https://doi.org/10.1134/S0016702916130115>
2. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
3. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 123.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>
4. *Werner E. J., Birov S. M.* // *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 2067.
<https://doi.org/10.1039/C9QO00242A>
5. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. N 9. С. 943; *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustyniuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85, N 9. P. 943.
<https://doi.org/10.1070/RCR4588>
6. *Бабаин В.А., Аляпышев М.Ю., Смирнов И.В.* // *Радиоохимия.* 2006. Т. 48. С. 369.
7. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Ткаченко Л.И.* // *Радиоохимия.* 2014. Т. 56. С. 481.
8. *Ustyniuk Yu.A., Gloriozov I.P., Kalmykov S.N., Mitrofanov A.A., Babain V.A., Alyapyshev M.Yu., Ustyniuk N.A.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014. Vol. 32. P. 508.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2014.915666>
9. *Alyapyshev M., Babain V., Borisova N., Eliseev I., Kirsanov D., Kostin A., Legin A., Reshetova M., Smirnova Z.* // *Polyhedron.* 2010. Vol. 29. P. 1998.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.03.021>
10. *Alyapyshev M., Ashina J., Dar'in D., Kenf E.V., Kirsanov D., Tkachenko L., Legin A., Starova G., Babain V.* // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 68642.
<https://doi.org/10.1039/C6RA08946A>
11. *Matveev P.I., Borisova N.E., Andreadi N.G., Zakirova G.G., Petrov V.G., Belova E.V., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F.* // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. P. 2554.
<https://doi.org/10.1039/C8DT04729D>
12. *Konopkina E.A., Matveev P.I., Huang P.W., Kirsanova A.A., Chernysheva M.G., Sumyanova T.B., Domnikov K.S., Shi W.-Q., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Borisova N.E.* // *Dalton Trans.* 2022. Vol. 51. P. 11180.
<https://doi.org/10.139/d2dt01007k>
13. *Konopkina E.A., Matveev P.I., Kharcheva A.V., Sumyanova T.B., Rozdeev A.S., Novichkov D.A.,*

- Trigub A.L., Kalle P., Kirsanova A.A., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Borisova N.E.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2023. Vol. 41. P. 627.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2023.2214175>
14. *Artyushin O.I., Vologzhanina A.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.* // *Mendeleev Commun.* 2021. Vol. 31. P. 306.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.05.009>
15. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Костикова Г.В., Федосеев А.М., Брель В.К.* // *Радиохимия.* 2023. Т. 65, № 6. С. 526–531.
16. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // *Успехи химии.* 1996. Т. 65, № 11. С. 1052; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65, № 11. P. 973.
<https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>
17. *Беркман З.А., Бертина Л.Э., Кабачник М.И., Косых В.Г., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Розен А.М., Юдина К.С.* // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 2. С. 210.
18. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Юдина К.С., Кабачник М.И.* // *Радиохимия.* 1976. Т. 18, № 6. С. 846.
19. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А.* // *Радиохимия.* 1983. Т. 25, № 5. С. 609.
20. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Костикова Г.В., Федосеев А.М., Брель В.К.* // *ЖОХ.* 2022. Т. 92, № 8. С. 1289; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Kostikova G.V., Fedoseev A.M., Brel V.K.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. P. 1479.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222080163>
21. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Brel V.K.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2020. Vol. 38. P. 166.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2019.1708001>
22. *Smirnova E.V., Artyushin O.I., Vologzhanina A.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.* // *Mendeleev Commun.* 2022. Vol. 32. P. 664.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.032>
23. *Матросов Е.И., Старикова З.А., Ходак А.А., Нифантьев Э.Е.* // *ЖНХ.* 2003. Т. 48. С. 2008.
24. *Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Киселева Р.Н., Нестерова Н.П., Поликарпов Ю.М., Кабачник М.И.* // *Радиохимия.* 1993. Т. 35, № 1. С. 50.

Extraction of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid Solutions with Phosphorylated Pyrazines

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, O. I. Artyushin^c,
 E. V. Smirnova^c, G. V. Kostikova^d, A. M. Fedoseev^d, and V. K. Brel^{*c}

^a *Osip'yan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
 Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

^b *Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences,
 Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

^c *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
 Moscow, 119334 Russia*

^d *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
 Moscow, 119991 Russia*

* e-mail: v_brel@mail.ru

The extraction of U(VI), Th(IV), Am(III), and lanthanides(III) from nitric acid solutions with solutions of phosphorylated pyrazines in organic solvents has been studied. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and the influence of the structure of the extractant and the concentration of HNO₃ in the aqueous phase on the efficiency of the extraction of metal ions into the organic phase was considered. It has been established that among the studied compounds, bis(diphenylphosphine)quinoxaline dioxide has the highest extraction ability with respect to actinides and lanthanides in nitric acid media.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), americium(III), lanthanides(III), phosphorylated pyrazines.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА МЕТИЛТРИ-*n*-ОКТИЛАММОНИЯ

© 2023 г. А. С. Обьедков^{а,б}, И. А. Большакова^{а,б}, Е. В. Белова^{а,*},
Г. В. Костикова^а, О. А. Райтман^{а,б}, С. И. Степанов^{а,б}

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

^б Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

*e-mail: bl174@bk.ru

Поступила в редакцию 12.07.2023, после доработки 12.08.2023, принята к публикации 14.08.2023

Исследована радиационно-термическая устойчивость экстракционных смесей на основе карбоната метилтри-*n*-октиламмония. Определены объемы и максимальная скорость выделения газообразных продуктов при атмосферном и повышенном давлении. Показано, что в условиях эксперимента экзотермические процессы в изученных смесях не возникают. Облучение до дозы 1 МГр мало влияет на значения плотности, вязкости и поверхностного натяжения смесей, но значительно снижает скорость расслаивания фаз. Коэффициенты распределения Am(III) в системе с 50%-ным раствором карбоната МТОА в толуоле практически не зависят от поглощенной дозы, однако облучение оказывает заметное влияние на состав экстрагируемых комплексов америция. Результаты исследования экстракционных систем показали их высокую радиационно-термическую устойчивость.

Ключевые слова: карбонат метилтри-*n*-октиламмония, толуол, облучение, калориметрия, термическая устойчивость, экстракционная способность.

DOI: 10.31857/S0033831123060060, EDN: NZELGF

ВВЕДЕНИЕ

В качестве альтернативы технологии PUREX переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) разработан новый экстракционный процесс в карбонатных средах, известный как КАРБЭКС [1]. В нем используют водные растворы карбонатов щелочных металлов и/или аммония, не содержащие окислителя, негативно воздействующего на экстрагент и оборудование [2]. Основу КАРБЭКС составляют окислительное растворение урана и плутония в карбонатных растворах и экстракционная очистка от продуктов деления (ПД) с использованием четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в качестве экстрагента [3]. Пример – карбонаты метилтри-*n*-алкиламмония (МТАА) или метилтри-*n*-октиламмония

(МТОА) в подходящем органическом разбавителе. Возможность применения экстрагентов зависит от их радиационно-термической стабильности [4] и гидродинамических свойств. Цель данной работы – экспериментальное изучение радиационной и термической стабильности смесей на основе карбоната МТОА, а также определение экстракционных и гидродинамических свойств системы в зависимости от дозы облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования выбран карбонат МТОА и его растворы в толуоле (ч.д.а., ГОСТ 5789-78, Реахим). Карбонат МТОА синтезирован в РХТУ им. Д.И. Менделеева по оригинальной методике [5]

из метилсульфата МТОА с содержанием ЧАС 99% в пересчете на сухой продукт. Полученный карбонат МТОА представлял собой вязкую жидкость желтого цвета, состоящую из ~60% карбоната МТОА (концентрация R_4N -групп равна 1.8 моль/л, концентрация CO_3^{2-} -групп – 0.9 моль/л) и 40% гидратной воды. Раствор 50 об.% гидратированного карбоната МТОА в толуоле (концентрация МТОА 0.45 моль/л) готовили разбавлением его толуолом, визуально смесь однородная. Водная фаза для экстракционной системы представляла собой раствор 1 или 2 моль/л $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ч.д.а., ГОСТ 84-76, ООО «Спектрхим»).

Образцы облучали ускоренными электронами с энергией 3 МэВ на линейном ускорителе LINS-02-500 (ток пучка 6.6 мкА, длительность импульса 4 мкс, частота импульсов 50 Гц, мощность дозы 126.25 Гр/с). Облучение проводили до поглощенных доз 0.25 (33 мин), 0.5 (66 мин) и 1.0 МГр (132 мин). Для определения необходимого времени облучения проведена дозиметрия электронов с использованием пластинки из сополимера с феназиновым красителем (СО ПД (Ф)Р-5/50). В процессе облучения зафиксировано повышение температуры образцов до 35°C.

Определение вязкости растворов проводили на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-4. Измерение повторяли по 3 раза для каждого исследуемого раствора. Для оценки скорости расслаивания фаз измеряли время изменения границы между водной и органической фазами с момента прекращения их перемешивания до полного исчезновения эмульсий и прозрачности как водной, так и органической фаз. Время расслаивания визуально не определяемой микроэмульсии не учитывали [6]. Для изучения поверхностного натяжения органических растворов использовали установку с обратной связью KSV MinitroughTM (Финляндия), оборудованную автоматизированными весами Ленгмюра и платиновой пластинкой Вильгельми с периметром 49 мм.

Тепловые характеристики определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе ДСК-500 (СамГТУ) в герметичных тиглях из хром-никелевой стали при скорости нагрева 2°C/мин до 200°C. Объем образца составил 5 мкл. С помощью программного комплекса TSS и среды TDpro определены стартовая температура эк-

зотермической реакции ($T_{ст}$, °C) и значение удельного теплового эффекта (Q , Дж/г).

Термолиз смесей при атмосферном давлении проводили при постоянной скорости нагрева 2°C/мин в интервале температур от 20 до 170°C, а также в изопериболическом режиме при 100°C. Определяли скорость газовой выделенности (W_{max} , мл/мин), объем выделяющихся газов при заданной температуре термостата ($V_{уд}$, л_г/л_ж) и температуру смеси ($T_{обр}$, °C). Объем пробы составлял 2 мл. Погрешность метода менее 5%.

Установка для исследований при повышенном давлении состояла из термостата, в который помещали автоклав объемом 300 см³ с датчиками давления и температуры. Сигналы от измерительных датчиков записывали в файл данных. Объем пробы составил 20 мл. Погрешность определения давления менее 5%.

Исследование влияния облучения на экстракционные свойства карбоната МТОА и состав экстрагируемых соединений проводили на примере экстракции ²⁴¹Am. В качестве исходного использовали азотнокислый раствор, содержащий ²⁴¹Am(III), который нейтрализовали расчетным количеством Na_2CO_3 для получения раствора карбонатного комплекса ²⁴¹Am(III).

Водные растворы Na_2CO_3 готовили путем растворения точных навесок твердой соли, затем в них вводили метку ²⁴¹Am. Экстракцию проводили при соотношении объемов фаз 1 : 1, температуре $22 \pm 2^\circ C$ и диспергировании вручную. Время перемешивания, необходимое для установления равновесия (3 мин), предварительно определяли в кинетическом эксперименте. Для разделения фаз экстракционные системы центрифугировали при 6000 об/мин в течение 5 мин на Hettich EBA-200. Далее отбирали аликвоты органических и водных фаз (0.2 мл) и определяли их γ -активность на γ, α, β -спектрометре МКГБ-01 с детектором NaI(Tl) (Scientific Technical Centre RADEK Ltd). Коэффициенты распределения ²⁴¹Am(III) рассчитывали по формуле

$$D = \frac{\gamma - \text{равновесной органической фазы}}{\gamma - \text{равновесной водной фазы}}$$

Время измерения проб выбирали таким образом, чтобы погрешность радиометрических измерений не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение гидродинамических характеристик экстракционных смесей

Накопление продуктов радиационной деструкции экстрагента может привести к пенообразованию и возникновению в растворах стойких эмульсий. В условиях PUREX-процесса для восстановления эксплуатационных характеристик и уменьшения количества отходов экстрагент регенерируют раствором соды или щелочи [7]. Для КАРБЭКС-процесса информация по изменению гидродинамических характеристик экстрагента при облучении отсутствует. Способность системы к расслаиванию фаз определяют плотность, вязкость и поверхностное натяжение экстрагента.

В чистом виде ЧАС представляют собой твердые вещества белого или розового (из-за примесей) цвета. В ходе синтеза, конверсии анионной формы или эксплуатации они гидратируются с образованием вязкого раствора воды в органической соли. Значения интегральной степени гидратации лежат в интервале от 18 до 30. Наибольшая гидратация характерна для карбоната МТОА [8].

Физико-химическими свойствами ЧАС обусловлены высокие значения вязкости для неразбавленного экстрагента. Вязкость смеси карбоната МТОА и толуола (1 : 1) снижается до 8.34 мПа·с, для сравнения вязкость ТБФ составляет 3.78 мПа·с. Плотность необлученного чистого карбоната МТОА составляет 0.961 г/см³, что немного меньше, чем у чистого ТБФ (0.977 г/см³). Разбавление карбоната МТОА толуолом снижает плотность смеси до 0.877 г/см³. С увеличением поглощенной дозы облучения плотность и вязкость карбоната МТОА и 50%-ного карбоната МТОА в толуоле изменяются мало (табл. 1).

В условиях синтеза исходный метилсульфат МТОА, имеющий белую окраску, контактирует с концентрированной серной кислотой, в результате чего раствор приобретает оранжево-коричневую окраску. Это вызвано, по-видимому, образованием неопределенных связей в алкильных (октильных) за-

Таблица 1. Значения плотности и вязкости неразбавленного карбоната МТОА и 50%-ного раствора карбоната МТОА в толуоле в зависимости от дозы облучения

| Раствор | Параметр | Доза облучения, МГр | | |
|---------------------------------|----------------------------|---------------------|-------|-------|
| | | 0 | 0.5 | 1 |
| Карбонат МТОА | ρ , г/см ³ | 0.961 | 0.966 | 0.923 |
| | η , мПа·с | 50.8 | 52.4 | 53.3 |
| 50%-ный карбонат МТОА в толуоле | ρ , г/см ³ | 0.877 | 0.884 | 0.883 |
| | η , мПа·с | 8.34 | 8.44 | 8.40 |

местителях. При облучении экстрагент обесцвечивается из-за присоединения по неопределенным связям продуктов радиолиза органической фазы. Облучение 50%-ного раствора карбоната МТОА в толуоле вызывает выделение гидратной воды как самостоятельной фазы с рН ~10. Возможно, это также связано с радиолизом экстрагента и образованием менее гидратированных продуктов. Аналогичный процесс протекает в растворах карбоната МТОА в толуоле при их длительном хранении.

От скорости расслаивания фаз зависит длительность использования растворов в процессах экстракционной переработки ОЯТ. При облучении исследуемых экстракционных систем наблюдали образование устойчивых эмульсий, которые удаляются только центрифугированием. Расслаивание микроэмульсий происходит не полностью, даже при отстаивании более двух суток. Минимальное значение скорости расслаивания фаз (табл. 2) установлено для экстракционных систем с 2 моль/л Na₂CO₃. С ростом дозы облучения скорость расслаивания падает для всех изученных систем. Согласно

Таблица 2. Значения скорости расслаивания фаз (мм/с) экстракционных систем в зависимости от дозы облучения

| Экстракционная система | Доза облучения, МГр | | |
|--|---------------------|------|------|
| | 0 | 0.5 | 1.0 |
| Карбонат МТОА–1 моль/л Na ₂ CO ₃ | 0.19 | 0.12 | 0.08 |
| Карбонат МТОА–2 моль/л Na ₂ CO ₃ | 0.13 | 0.12 | 0.07 |
| 50%-ный карбонат МТОА в толуоле–1 моль/л Na ₂ CO ₃ | 0.40 | 0.37 | 0.26 |
| 50%-ный карбонат МТОА в толуоле–2 моль/л Na ₂ CO ₃ | 0.11 | 0.05 | 0.03 |

Таблица 3. Величины поверхностного натяжения равновесной органической фазы в зависимости от дозы облучения

| Экстракционная система | Доза облучения, МГр | $\sigma_{\text{ср}}$, мН/м |
|---|---------------------|-----------------------------|
| Карбонат МТОА–1 моль/л Na_2CO_3 | 0 | 27.8 |
| | 0.5 | 27.6 |
| | 1 | – |
| Карбонат МТОА–2 моль/л Na_2CO_3 | 0 | 26.6 |
| | 0.5 | 26.9 |
| | 1 | 26.4 |
| 50%-ный карбонат МТОА в толуоле–1 моль/л Na_2CO_3 | 0 | 28.0 |
| | 0.5 | 26.6 |
| | 1 | 27.2 |
| 50%-ный карбонат МТОА в толуоле–2 моль/л Na_2CO_3 | 0 | 27.3 |
| | 0.5 | 27.3 |
| | 1 | 27.3 |

результатам работы [6], скорости расслаивания фаз в системе ТБФ в разбавителе– HNO_3 на порядок выше по сравнению с карбонатом МТОА и в зависимости от разбавителя находятся в интервале от 1 до 3 мм/с. Облучение слабо влияет на величины поверхностного натяжения равновесной органической фазы (табл. 3).

Исследование термической устойчивости при атмосферном давлении

Образцы карбоната МТОА и 50%-ного раствора карбоната МТОА в толуоле с 2 моль/л Na_2CO_3 (соотношение объемов органической и водной фаз $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$) объемом 6 мл нагревали до 200°C

со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживали в течении 3 ч (рис. 1).

Термических эффектов, в том числе с газовыделением, не выявлено (табл. 4). Достижимая температура образца ограничивалась температурой кипения самого легколетучего компонента. Результаты исследования двухфазной системы свидетельствуют о протекании только физических процессов (кипения водной фазы) в интервале температур от 0 до 100°C .

При пятичасовой выдержке при 100°C , что ниже температур кипения компонентов исследованных систем (117°C у чистого карбоната МТОА, 104°C для раствора соды, 110°C – толуол), термические эффекты и процессы газовой выделения не наблюдались.

Таблица 4. Значения удельного объема газа ($V_{\text{уд}}$) при нагреве смесей на основе карбоната МТОА при температуре термостата 100°C

| Исследуемый образец | Параметры | Доза облучения, МГр | | |
|---|--|---------------------|-------------|-------------|
| | | 0 | 0.5 | 1 |
| Карбонат МТОА | $V_{\text{уд}}$, л _г /л _ж | 0.085 | 0.090 | 0.097 |
| | Тепловой эффект | Отсутствует | Отсутствует | Отсутствует |
| Карбонат МТОА–2 моль/л Na_2CO_3 | $V_{\text{уд}}$, л _г /л _ж | 0.103 | 0.115 | 0.123 |
| | Тепловой эффект | Отсутствует | Отсутствует | Отсутствует |
| 50%-ный карбонат МТОА в толуоле | $V_{\text{уд}}$, л _г /л _ж | 0.095 | 0.111 | 0.125 |
| | Тепловой эффект | Отсутствует | Отсутствует | Отсутствует |
| 50%-ный карбонат МТОА в толуоле–2 моль/л Na_2CO_3 | $V_{\text{уд}}$, л _г /л _ж | 0.152 | 0.186 | 0.200 |
| | Тепловой эффект | Отсутствует | Отсутствует | Отсутствует |

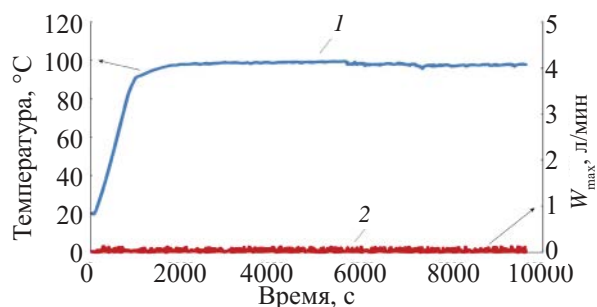


Рис. 1. Зависимость температуры (1) и скорости выделения газов (2) для системы 50%-ный карбонат МТОА в толуоле–2 моль/л Na_2CO_3 при нагреве со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 100°C от времени эксперимента.

В облученных до 1 МГр образцах экзотермические эффекты также отсутствовали. На термограммах заметны лишь небольшие всплески (шумы) крайне низких значений газовой выделения, что может быть связано с испарением продуктов деградации. Расчетные значения максимальной скорости газовой выделения не приводятся из-за крайне малых объемов выделившихся газов.

Определение тепловых характеристик методом ДСК

При термическом анализе карбоната МТОА в исследованном температурном интервале не установлено реакций с выделением или поглощением тепла. Это характерно и для 50%-ного раствора МТОА в толуоле при нагреве в закрытой системе, что говорит о высокой термической устойчивости экстрагентов до 200°C . Анализ компонентов дегра-

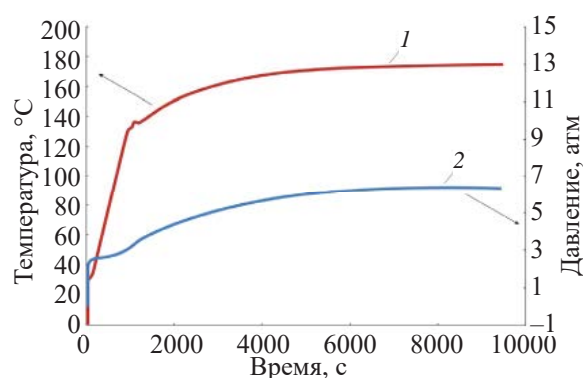


Рис. 2. Зависимость температуры (1) и давления (2) для системы карбонат МТОА–2 моль/л Na_2CO_3 (О : В = 1 : 1) при нагреве со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 170°C от времени эксперимента.

дированного экстрагента не проводили, но, даже если состав органической фазы меняется при облучении, продукты радиолитического распада, способные вступать в реакции с выделением или поглощением тепла, не образуются. Облучение растворов и двухфазных систем не влияет на их термическую устойчивость, влияние концентрации Na_2CO_3 также не обнаружено.

Исследование термической устойчивости при давлении выше атмосферного

Проведенные эксперименты не выявили экзотермических эффектов, поэтому дальнейшие исследования проводили при максимальной концентрации Na_2CO_3 и дозе облучения 1 МГр (табл. 5).

Нагрев образца карбоната МТОА в закрытом аппарате со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 170°C не выявил никаких термических эффектов, при этом давление

Таблица 5. Температурные зависимости максимальной скорости газовой выделения (W_{max}), величины саморазогрева (ΔT) и максимального давления (P_{max}) при термолитическом разложении образцов при давлении выше атмосферного

| Образец | Параметр | Доза облучения, МГр | |
|---|---|---------------------|-----------------|
| | | 0 | 1 |
| Карбонат МТОА | P_{max} , атм | 5 | 5.7 |
| | Тепловой эффект ΔT , $^\circ\text{C}$ | Отсутствует | Отсутствует |
| | W_{max} , атм/с | 0.01 | 0.012 |
| Карбонат МТОА–2 моль/л Na_2CO_3 | P_{max} , атм | 6.3 | 6.2 |
| | Тепловой эффект ΔT , $^\circ\text{C}$ | Экзотермический | Экзотермический |
| | ΔT , $^\circ\text{C}$ | 6 | 3 |
| | W_{max} , атм/с | 0.019 | 0.021 |

Таблица 6. Значения коэффициентов распределения индикаторных количеств ^{241}Am в зависимости от $[\text{CO}_3^{2-}]$ в водной фазе при экстракции 50%-ным карбонатом МТОА в толуоле для разных доз облучения

| $[\text{CO}_3^{2-}]$, моль/л | Коэффициент распределения при дозе облучения, МГр | | | |
|-------------------------------|---|------|------|------|
| | 0 | 0.25 | 0.5 | 1.0 |
| 0.2 | 18 | 24 | 37 | 27 |
| 0.5 | 3.2 | 4.0 | 4.4 | 3.9 |
| 0.75 | 1.3 | 1.5 | 1.9 | – |
| 1 | 0.49 | 0.51 | 0.50 | 0.47 |
| 1.5 | 0.27 | 0.30 | 0.31 | – |
| 2 | 0.14 | 0.14 | 0.11 | – |

в аппарате повысилось до 5 атм. Двухфазная система с 2 моль/л Na_2CO_3 характеризуется слабым термическим эффектом при 130°C , а давление в системе повысилось до 6.3 атм (рис. 2).

Реакции с выделением тепла при исследовании карбоната МТОА, облученного до 1 МГр, отсутствуют. Максимальное давление в системе составило 5.7 атм. В облученной системе карбонат МТОА–2 моль/л Na_2CO_3 регистрируется слабый экзотермический эффект со скачком температуры равным 3°C . Давление в системе не отличается от

аналогичной двухфазной системы с необлученным экстрагентом.

Исследование экстракционной способности карбоната МТОА в толуоле в зависимости от дозы облучения

Для определения возможности применения экстракционной системы важно оценить не только параметры термической устойчивости и гидродинамические характеристики, но и влияние дозы облучения на экстракционную способность, а также на состав образующихся экстрагируемых соединений. Для этого исследовано влияние облучения на коэффициент распределения $^{241}\text{Am}(\text{III})$ в зависимости от концентрации $[\text{CO}_3^{2-}]$ в водной фазе. Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях проведения эксперимента $D_{\text{Am}(\text{III})}$ практически не зависят от поглощенной дозы (табл. 6). Некоторое увеличение коэффициента распределения наблюдается для 0.25 и 0.5 МГр в области концентрации $[\text{CO}_3^{2-}]$ 0.2–0.75 моль/л. Снижение $D_{\text{Am}(\text{III})}$ с ростом концентрации Na_2CO_3 объясняется конкуренцией свободного карбонатного аниона по отношению к экстрагируемым анионным комплексам $\text{Am}(\text{III})$ – $[\text{Am}(\text{CO}_3)_2]^-$ и $[\text{Am}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$.

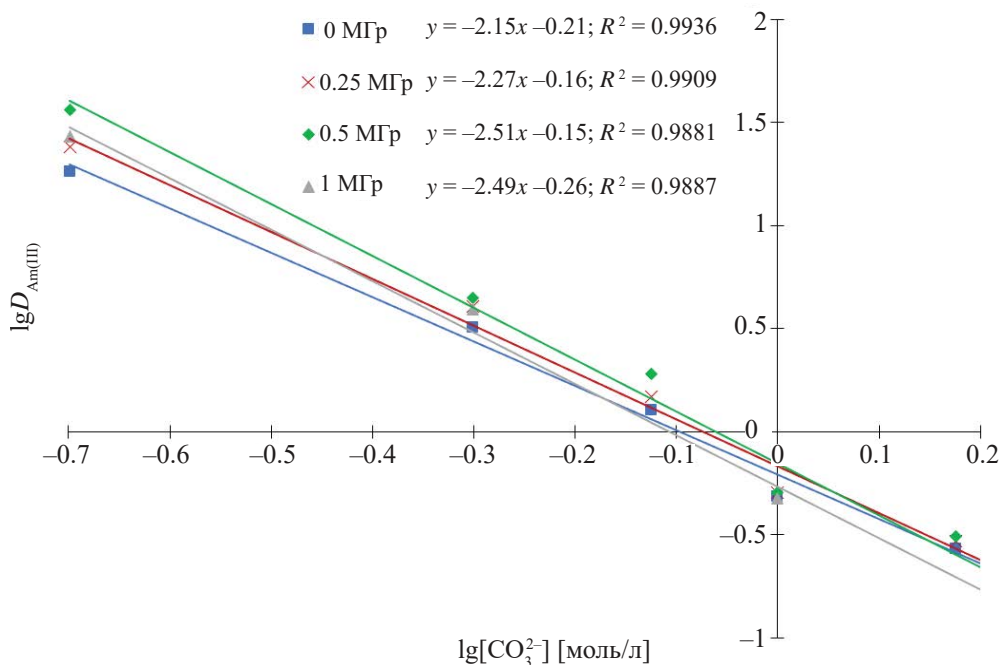


Рис. 3. Зависимости $\lg D_{\text{Am}(\text{III})}$ от $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ от дозы облучения при экстракции 50%-ным карбонатом МТОА в толуоле.

Влияние дозы облучения на состав экстрагируемого комплекса определяли методом сдвига равновесия по изменению тангенса угла наклона зависимостей $\lg D_{\text{Am(III)}} - \lg[\text{Na}_2\text{CO}_3]$, соответствующего количеству карбонатных групп в составе экстрагируемого комплекса (рис. 3).

Для необлученного экстрагента тангенс угла наклона полученной прямой близок к 2.15, что указывает на преимущественную экстракцию Am(III) в виде $\text{R}_4\text{N}[\text{Am}(\text{CO}_3)_2]$.

С увеличением дозы облучения наблюдается возрастание тангенса угла наклона прямых до 2.5. Такое изменение может быть вызвано несколькими причинами: процессами дегидратации экстрагента; незначительной деградацией экстрагента и экстрагируемого комплекса; изменением состава водной фазы (гидролиз или разложение карбоната натрия), что может привести к соэкстракции гидрокарбонатных комплексов Am(III) карбонатом МТОА с изменением тангенса угла наклона. Также увеличение тангенса угла наклона полученных прямых может свидетельствовать об образовании двух экстрагируемых комплексов – $\text{R}_4\text{N}[\text{Am}(\text{CO}_3)_2]$ и $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Am}(\text{CO}_3)_3]$ – в разных соотношениях и увеличении доли последнего для 0.5 и 1 МГр.

Тем не менее, полученные экспериментальные данные указывают на высокую радиационную устойчивость экстракционных систем карбонат МТОА–водные растворы Na_2CO_3 и хорошо согласуются с результатами определения состава экстрагируемого комплекса Am(III) карбонатом МТОА, описанными в работе [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена радиационно-термическая устойчивость экстракционных смесей на основе раствора карбоната метилтри-*n*-октиламмония. Карбонат МТОА обладает высокой вязкостью из-за гидратации его молекул. Разбавление экстрагента толуолом снижает вязкость органической фазы, но она остается выше значений для экстракционных смесей на основе ТБФ. Облучение карбоната МТОА приводит к обесцвечиванию раствора и небольшому увеличению вязкости, а при облучении 50%-ного карбоната МТОА в толуоле образуется вторая водная фаза с рН ~10.

Скорость расслаивания фаз составляет 0.1–0.2 мм/с для карбоната МТОА и 0.1–0.4 мм/с для 50%-ного раствора карбоната МТОА в толуоле. Определение скорости расслаивания фаз осложняется образованием микроэмульсий в органической фазе или на границе раздела фаз. С ростом дозы облучения скорость расслаивания фаз снижается, а величины поверхностного натяжения органической фазы практически не зависят от него.

Исследования термической устойчивости показали стабильность изученных растворов в условиях линейного нагрева при атмосферном давлении и давлении выше атмосферного, а также при их длительной изотермической выдержке. Облучение этих экстракционных смесей не влияет на их термическую устойчивость.

Исследование влияния ионизирующего излучения на экстракционную способность 50%-ного раствора карбоната МТОА в толуоле по отношению к ^{241}Am показало, что величины коэффициентов распределения $^{241}\text{Am(III)}$ слабо зависят от дозы облучения, однако облучение оказывает заметное влияние на состав экстрагируемых соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stepanov S.I., Chekmarev A.M.* // Dokl. Chem. 2008. Vol. 423, N 1. P. 276.
2. *Степанов С.И., Чекмарев А.М.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2013. № 2. С. 108.
3. *Степанов С.И., Чекмарев А.М.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2019. Т. 33, № 1. С. 14.
4. *Назин Е.Р., Зачиняев Г.М.* Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦЯРБ, 2009. 195 с.

5. Степанов С.И., Лейкин Ю.А., Горчаков В.Д., Сергиевский В.В., Ягодин Г.А., Андриевский В.Н. А.с. СССР № 664355. 1979.
6. Конников А.В. Трибутифосфат во фторорганических разбавителях для экстракционного выделения актинидов из азотнокислых растворов: Дис. ... к.т.н. Озёрск, 2018. 130 с.
7. Блажева И.В., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю. Патент RU2473144С1. 2013.
8. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. 345 с.
9. Boyarintsev A.V., Kostikova G.V., Stepanov S.I., Chekmarev A.M., Tsivadze A.Yu. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 324, N 3. P. 1031.

Influence of Irradiation on the Stability of Extraction Mixtures Based on Methyltri-*n*-Octylammonium Carbonate

A. S. Obedkov^{a,b}, I. A. Bolshakova^{a,b}, E. V. Belova^{a,*},
G. V. Kostikova^a, O. A. Raitman^{a,b}, and S. I. Stepanov^{a,b}

^a *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

^b *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*
**e-mail: bl174@bk.ru*

Received July 12, 2023; revised August 12, 2023; accepted August 14, 2023

The radiation-thermal stability of extraction mixtures based on methyltrioctylammonium carbonate has been studied. The volumes and maximum rate of release of gaseous products at atmospheric and elevated pressures have been determined. It is shown that exothermic processes do not occur in the studied mixtures under experimental conditions. Irradiation up to a dose of 1 MGy has little effect on the density, viscosity, and surface tension of mixtures, but significantly reduces the rate of phase separation. The distribution coefficients of Am(III) in the system of 50% MTOA carbonate in toluene are practically independent of the absorbed dose; however, irradiation has a noticeable effect on the composition of the extractable americium complexes. The results of the study of extraction systems showed their high radiation-thermal stability.

Keywords: methyltri-*n*-octylammonium carbonate, toluene, irradiation, calorimetry, thermal stability, extraction ability

СОРБЦИЯ ИОНОВ Sr(II) ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

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

*Институт химии твердого тела УрО РАН,
620108, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 13.07.2023, после доработки 14.08.2023, принята к публикации 21.08.2023

Исследовано сорбционное поведение микроконцентраций Sr(II) по отношению к β -Ca₃(PO₄)₂ (ТСП) в зависимости от концентрации катиона, pH и концентраций гуминовых кислот (ГК) в растворе. Термодинамический анализ растворимости ТСП (1) выполнен с учётом образования Ca(OH)₂ (2), Ca(H₂PO₄)₂ (3), CaHPO₄·2H₂O (4), Ca₅(PO₄)₃OH – гидрок시아патита (5) и Ca₂P₂O₇ (6). Показано, что в зависимости от pH раствора основными равновесными с раствором являются фазы (4) и (5). Данные рентгенофазового анализа, КР-спектроскопии и ЯМР на ядрах ³¹P образцов ТСП после контакта с раствором 0.01 моль/л NaNO₃ около 10 сут показали присутствие только фазы (1). Растворимость фазы (1) по ионам Ca²⁺, PO₄³⁻ и стехиометрическое отношение (Ca/P) в растворах в зависимости от pH соответствует присутствию фаз (4) или (5). Модель поверхностного комплексообразования в генриевской области адекватно описывает механизм сорбции Sr(II) поверхностной фазой (5) на частицах ТСП в виде комплекса SrHPO₄⁰. Образование гуматного комплекса Sr(II) в растворе не влияет на K_d(Sr) в диапазоне концентраций ГК 0–150 мг/л из-за конкурентного влияния гидрофосфат-ионов на закомплексованность стронция.

Ключевые слова: трикальцийфосфат, сорбент, ионы стронция, сорбция, гуминовые кислоты.

DOI: 10.31857/S0033831123060072, **EDN:** NZEUIB

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты кальция находят широкое применение в биологии, геохимии, агрохимии, промышленности, медицине, ядерных технологиях. Функции и области применения фосфатов кальция определяются их структурой, составом, стабильностью и растворимостью отдельных фаз. Эти свойства подробно обсуждаются в многочисленных междисциплинарных исследованиях [1–5].

Возрастание роли атомной энергетики в производстве энергоносителей требует постоянного совершенствования технологических возможностей предотвращения нештатных ситуаций на предприятиях ядерно-топливного цикла. Среди них особая роль принадлежит поиску новых, более эффективных и экономически доступных принципов и технологий дезактивации жидких (ЖРО) и твердых (ТРО) радиоактивных отходов [6, 7]. Переход к перспективным экологически приемлемым и экономичным технологиям дезактивации требует де-

шевых сорбентов, производимых в промышленных масштабах. Современные отечественные возможности промышленного производства специализированных сорбентов, выпускаемых российскими предприятиями для очистки ЖРО низкого и среднего уровня активности, весьма немногочисленны и касаются в основном оксидов, фосфатов титана, циркония, цианоферратов [8, 9].

Дезактивация почв и земель сельскохозяйственного назначения сорбционными методами представляет существенно более сложную радиохимическую задачу [10], учитывая масштабы произошедших в прошлом аварий в мире. Если технологические решения по дезактивации почв от радионуклидов цезия активно обсуждаются [11–13], сорбционные методы выделения радионуклидов ⁹⁰Sr требуют дальнейшего поиска селективных сорбентов [8, 10, 14, 15], методов их применения для дезактивации суспензий [16]. Известные подходы к дезактивации почв основываются на механических, сорбционных, электрохимических, фито-сорбцион-

ных способах удаления радионуклидов [8, 12, 13, 17–20, 21]. Инженерная реализация таких способов не всегда чётко формулируется, но представляет собой разновидности техники создания сорбционно-геохимического барьера на пути миграции ^{90}Sr . Потенциально пригодными для дезактивации могут быть материалы группы труднорастворимых фосфатов кальция, выпускаемые в промышленных масштабах [1, 22]. Среди них вызывает интерес трикальцийфосфат $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТСП, фосфоритная мука) – труднорастворимое в воде соединение, которое применяют в качестве удобрения для кислых почв [4, 5, 23]. Преимуществом ТСП является существование его крупнотоннажного производства для предприятий сельского хозяйства и пищевой промышленности. Установлен ряд особенностей, характеризующих химические превращения ТСП при его взаимодействии с водными растворами [3, 24–26].

В системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ выделяют одиннадцать фосфатов кальция с различной стехиометрией и растворимостью [25]. Нами рассмотрена возможность совместного присутствия в водном растворе следующих фаз, химически связанных с трикальцийфосфатом: гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (calcium hydroxide, CH), трикальцийфосфат $\alpha,\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (tricalcium phosphate, ТСП), однозамещенный фосфат безводный $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (monocalcium phosphate anhydrous, МСРА), двузамещенный фосфат дигидрат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dibasic calcium phosphate dihydrate, DCPD), гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hydroxyapatite, ОНАр) и пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (dicalcium pyrophosphate, DСРР).

Термодинамический анализ растворимости ТСП (1) проведён в данной работе с учётом образования CH (2), МСРА (3), DCPD (4), ОНАр (5) и DСРР (6).

По химической устойчивости и растворимости в водных растворах ТСП занимает промежуточное положение между гидроксиапатитами и другими фосфатами кальция [25].

Гуминовые кислоты (ГК), составляющие важнейший компонент органического вещества почв и торфов, реагируют с соединениями кальция и стронция, образуя комплексы [27–29], и могут влиять на ход сорбции Sr(II) фосфатами кальция. Од-

нако экспериментальных сведений о влиянии ГК на растворимость труднорастворимых природных солей кальция крайне мало. Так, установлено, что при pH 8–9 и концентрации ГК 5–10 мг/л растворимость гипса снижается по сравнению с водным раствором без ГК из-за образования новых минеральных фаз [30]. ГК также замедляют кинетику растворения CaCO_3 при pH > 4 [2]. В литературе нами не найдено количественных данных о влиянии гуминовых кислот на физико-химическое поведение фосфатов кальция, включая ТСП в водных растворах.

Целью данной работы являлось совместное исследование растворимости и сорбционного поведения ТСП по отношению к Sr(II) на уровне микроконцентраций для оценки возможности использования ТСП в качестве сорбента, способного локализовать загрязнение почв радионуклидами Sr(II) на фоне высокой конкуренции других щелочноземельных катионов и присутствия растворов гуминовых кислот.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Моделирование

Моделирование растворимости ТСП проводили с помощью программы HSC Chemistry и MathCad с учётом всех вероятных ионных частиц Ca(II) и известных фаз фосфатов кальция.

Для анализа по программе HSC Chemistry выбрали условия совместного существования фаз фосфатов кальция с участием 32 зависимых компонентов в сосуществующих фазах. Газовая фаза: $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; водная фаза: $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{PO}_4(-3\text{a})$, $\text{H}_2\text{PO}_4(-\text{a})$, $\text{HPO}_4(-2\text{a})$, $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{a})$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{ia})$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{ia})$, $\text{CaOH}(\text{+a})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{ia})$, $\text{CaHPO}_4(\text{ia})$, $\text{OH}(-\text{a})$, $\text{HP}_2\text{O}_7(-3\text{a})$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7(-2\text{a})$, $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7(-\text{a})$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{a})$, $\text{Na}(\text{+a})$, $\text{NO}_3(-\text{a})$, $\text{P}_2\text{O}_7(-4\text{a})$, $\text{H}(\text{+a})$, $\text{Ca}(\text{+2a})$, твёрдые фазы: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Формулы веществ приведены так, как записаны в тексте программы. Условия анализа устойчивости фаз в подпрограмме HSC Chemistry 8 Gem, состояли в том, что для заданного начального количества фазы ТСП в водном растворе проводили расчёт равновесного состава раствора электролита (NaNO_3) программ-

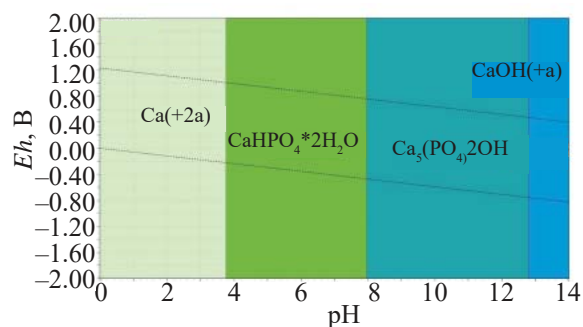


Рис. 1. Равновесное соотношение фаз при помещении ТСП в водный раствор в зависимости от рН по данным моделирования с использованием программ HSC Chemistry 8. Концентрация ТСП 1 ммоль/кг, температура 25°C.

ным способом, задавая переменную концентрацию H^+ при постоянной концентрации OH^- -ионов в растворе или меняя концентрацию OH^- -ионов в растворе при заданной концентрации протонов. Такая процедура была эквивалентна кислотно-основному «титрованию» смеси фаз за счёт изменения концентрации протонов и гидроксильных ионов при постоянном объёме водной фазы и давлении. Раствор электролита рассматривали как идеальный раствор катионов, анионов и молекул с единичными коэффициентами активности. Расчёт конгруэнтной растворимости (S) труднорастворимых фосфатов по программе MathCad 14 выполняли в соответствии с записью закона действующих масс для каждого соединения и стехиометрии для электронейтральной смеси ионов в идеальном растворе электролита. Полученные по результатам расчёта данные срав-

нивали с результатами моделирования растворимости 32-компонентной системы по программе HSC Chemistry, Eh -рН в координатах диаграммы Пурбэ. Пример полученных с помощью расчётных подпрограмм результатов показан на рис. 1, 2.

Эксперименты

В качестве объекта исследования использовали β - $Ca_3(PO_4)_2$ производства Sigma-Aldrich ($\geq 95\%$ основного вещества, фазовая примесь – DCPD). Растворы гуминовой кислоты (Sigma-Aldrich) заданной концентрации готовили из раствора 0.5 г/л в 0.1 М NaOH (квалификация х.ч.). Для создания ионной силы использовали $NaNO_3$ (квалификация х.ч.). Для определения массовой концентрации Sr(II) использовали ГСО 7145-95, Ca(II) – ГСО 7682-99, фосфора – ГСО 7241-96. Массовую концентрацию Ca(II), P(V) в электролите определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе Optima 8000 (Perkin Elmer). Концентрацию Sr(II) определяли масс-спектрометрически (Elan 9000, Perkin Elmer). Контроль рН осуществляли с помощью рН-метра И-160.

Спектры комбинационного рассеяния образцов измеряли при комнатной температуре с помощью микроскопа-спектрометра InVia Reflex (Renishaw). Мощность лазера $P = 10$ мВт, длина волны $\lambda = 532$ нм. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском автодифрактометре XRD 7000

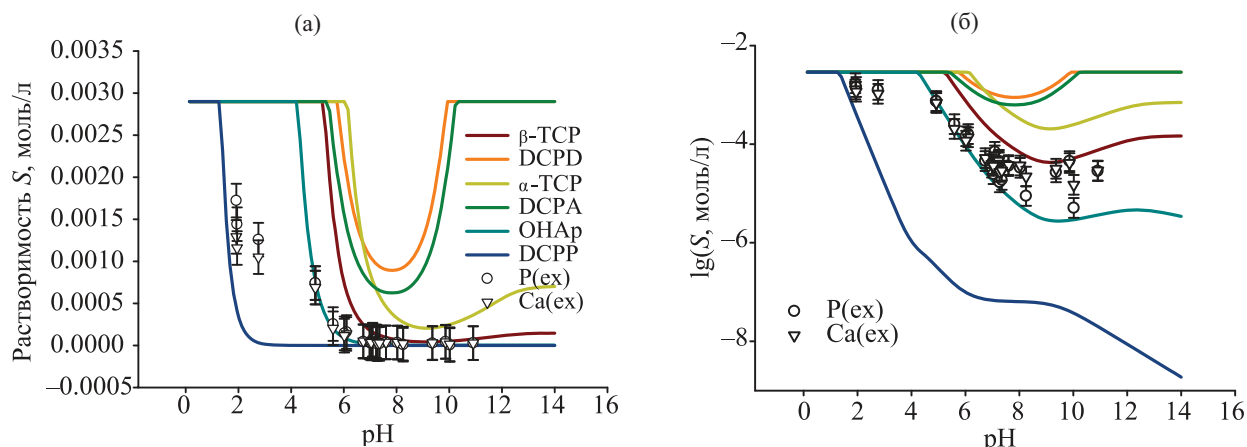


Рис. 2. Результаты расчёта растворимости (S) индивидуальных Ca-фосфатных фаз по фосфат-ионам (моль/л) в зависимости от рН, полученные с помощью программы MathCad. Линейная (а) и логарифмическая (б) шкалы S . Растворимость рассчитывали по данным ПР отдельных фаз [3, 25]. Точки – экспериментальная растворимость S , найденная по ионам Ca(II) и P(V) в нескольких сериях экспериментов, моль/л. На логарифмической шкале растворимости черные и белые кружки – расчётные величины растворимости гидроксиапатита стронция (ОНАр_Sr) и дистронцийфосфата дигидрата (DSrDH), [40].

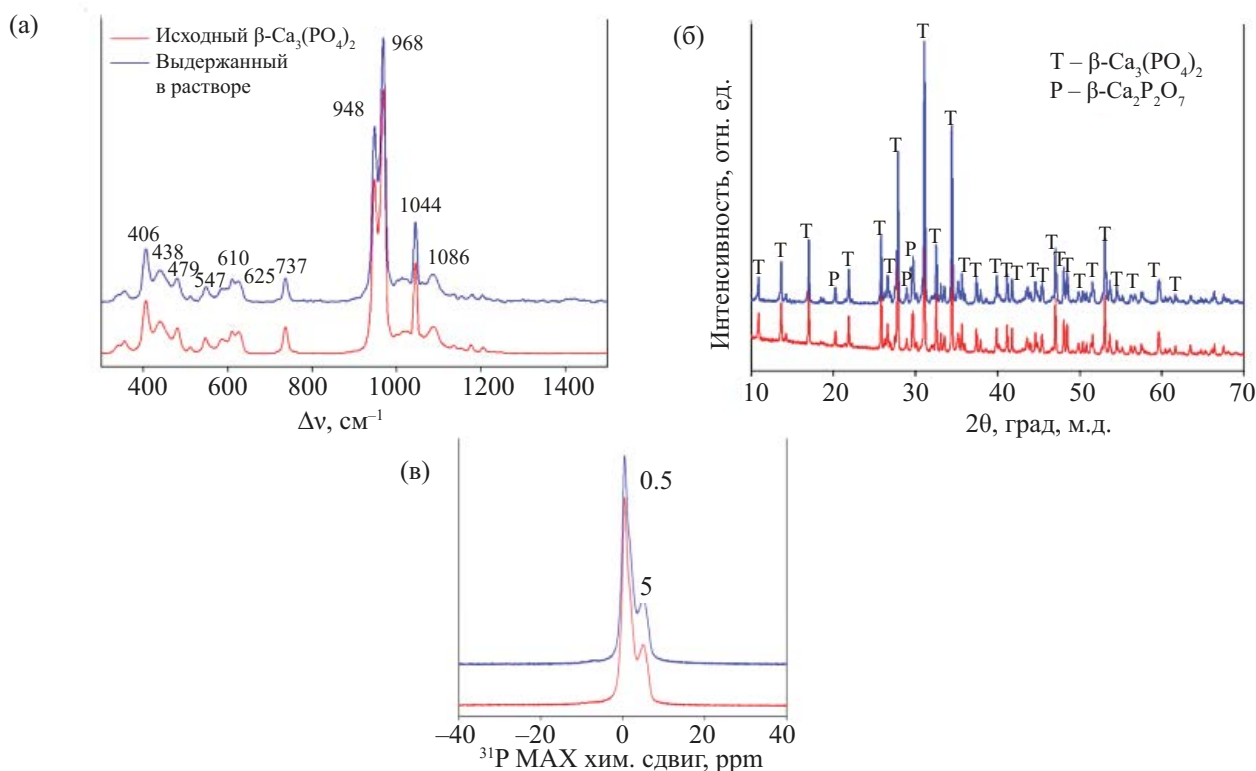


Рис. 3. Спектры КР (а), рентгеновской дифракции (б) и ЯМР на ядрах ^{31}P (в) исходного ТСП и воздушно-сухого фосфата после выдержки в растворе ГК.

(Shimadzu) с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Расшифровку дифрактограмм выполняли методом Ритвельда в программе FullProf. Спектры ЯМР ^{31}P получали с помощью спектрометра Agilent 400 WNMР при частоте 12 кГц методом кросс-поляризации с вращением под «магическим углом» (MAS), рис. 3.

Для определения растворимости и стехиометрического отношения (Ca/P) в электролите в ёмкость из полипропилена объёмом 60 мл приливали 50 мл раствора хлорида стронция в 0.01 моль/л NaNO_3 с установленным рН и добавляли 20 мг порошка ТСП. Растворы перемешивали на орбитальном встряхивателе НУ-5 со скоростью 50 мин^{-1} . Затем растворы оставляли на 7 сут для экспозиции. После выдержки растворы отделяли на центрифуге MPW-310 при скорости 9000 об/мин в течение 7 мин. Фугат отбирали в пробирки для анализа и добавляли 2 капли концентрированной азотной кислоты для подготовки проб к определению массовой концентрации элементов. Сорбционные эксперименты выполняли в статике при тех же условиях, что эксперименты по растворимости ТСП, при начальной

концентрации ионов $\text{Sr}(\text{II})$ в растворе электролита 6.0–60.0 мкмоль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку ТСП и другие фосфаты кальция обладают конечной растворимостью, зависящей от кислотности раствора, для корректного термодинамического описания сорбционного поведения ТСП необходимо было установить область устойчивости фаз фосфатов кальция в зависимости от рН. Термодинамическое моделирование растворимости и взаимных превращений фосфатов показало, что ТСП не является в условиях эксперимента основной термодинамически устойчивой фазой в диапазоне рН 3.0–12.0. Основными устойчивыми фазами, согласно построенной диаграммы Пурбэ, являются фаза DCPD при $3.6 < \text{pH} < 7$ и фаза ОНАр при $\text{pH} > 7$ (рис. 1). Из результатов расчёта растворимости индивидуальных фосфатов кальция в зависимости от рН (рис. 2) видно, что область устойчивости ОНАр занимает более широкий диапазон рН. Поскольку растворимость DCPD выше, чем у ОНАр, устойчи-

вость обоих фосфатов в равновесном растворе регулируется присутствием гидроксиапатита (рис. 1, 2).

По данным ЯМР ^{31}P , рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии исходного и экспонированного в растворе электролита трикальцийфосфата, их фазовый и химический состав соответствует $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [31]. В спектрах образцов ТСР после контакта с растворами электролита отсутствуют линии поглощения равновесных продуктов – DCPD и ОНАр (рис. 3).

Измерение растворимости S и мольного отношения (Ca/P) в растворах над осадком ТСР показало, что зависимость S – pH совпадает с изотермой растворимости ОНАр при $\text{pH} > 5$, а при $\text{pH} 2\text{--}5$ она соответствует растворимости фазовой примеси DCPD (рис. 2). Наблюдаемые отношения (Ca/P) в растворе над осадком при $\text{pH} 2\text{--}12$ изменяются от 1.00 до 1.66 (рис. 4, 5). Найденные растворимость S и мольное отношение (Ca/P) согласуются с равновесным распределением фаз DCPD, примесной фазы DCPD и ОНАр с учётом их индивидуальной растворимости (рис. 1, 2). По данным измерения фазового состава кристаллов ТСР, экспонированных в растворе электролита (рис. 3), наблюдаемое равновесие не касается основной массы зёрен исходного ТСР и относится к некоторому небольшому по массе поверхностному слою вокруг частиц ТСР, контактирующему с раствором электролита [26]. Этот вывод согласуется с литературными данными о примесном составе ТСР при его осаждении из водных растворов, где фиксируются кристаллические примеси DCPD и ОНАр [1, 20].

Неравновесный фазовый состав ТСР сказывается на его сорбционных свойствах. Изотерма сорбции ионов $\text{Sr}(\text{II})$ кристаллами ТСР в зависимости от равновесной концентрации ионов стронция в растворе имеет сложный вид. Это следует из сопоставления изотермы сорбции с изменением растворимости фосфата по ионам Ca , P и их соотношению в растворе сорбата при $\text{pH} 8.0 \pm 0.5$ (рис. 5). Начальный участок изотермы сорбции стронция при концентрации $(0\text{--}5) \times 10^{-6}$ моль/л подчиняется уравнению Генри с $K_d = (2.5 \pm 1.6) \times 10^3$ мл/г (рис. 6).

Из данных рис. 5 видно, что рост концентрации $\text{Sr}(\text{II})$ в растворе сопровождается линейным уменьшением в растворе концентрации фосфат-ионов при сохранении концентрации ионов $\text{Ca}(\text{II})$ на постоянном уровне 2.8×10^{-5} моль/л в пределах погреш-

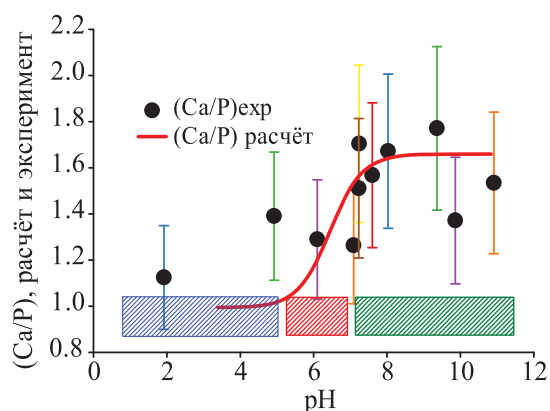


Рис. 4. Сравнение расчётной (цветная линия) и экспериментальной величины стехиометрического отношения (Ca/P) в раствор над кристаллами ТСР. Заштрихованы зоны преобладания DCPD–DCPP (синяя), ОНАр (зелёная), переходная зона составов (красная) по данным термодинамического расчёта. Температура 23°C .

ности определения концентрации. Такое взаимное изменение концентрации ионов $C(\text{Sr})\text{--}C(\text{P})\text{--}C(\text{Ca})$ в сорбенте и растворе означает, что сорбция стронция активными центрами поверхности кристаллов ОНАр/ТСР происходит в виде фосфатного комплекса. Альтернативой этому сорбционному процессу является осаждение смешанного труднорастворимого фосфата $\text{Sr}\text{--}\text{Ca}$ на поверхности зёрен кристаллов ТСР. Этот сорбционный механизм, идентифицированный В.В. Вольхиным как гетерогенная ионообменная реакция (ГИОР, [32]), обладает общим признаком: отношение концентраций ионов-конкурентов (в нашем случае, отношение ионов (Sr/Ca) в растворе над сорбентом должно сохраняться постоянным во всем диапазоне действия механизма).

Из экспериментальных данных видно, что отношение Sr/Ca в растворе существенно меняется в ходе сорбционного процесса (рис. 5). Ещё один признак заметной сорбции по механизму ГИОР состоит в необходимости существенного различия произведений растворимости солей обменивающихся катионов, в нашем случае Sr - и Ca -фосфатов, DCPD или ОНАр, либо их смешанных солей. По данным TG–DTA-анализа, исходный ТСР не содержит воды, а линия потери массы образца с продуктом сорбции соответствует удалению ~ 10 молекул воды гидратной оболочки сорбированных ионов $\text{Sr}(\text{II})$. Это не противоречит представлениям о том, что сорбированный $\text{Sr}(\text{II})$ находится не в объёме ТСР,

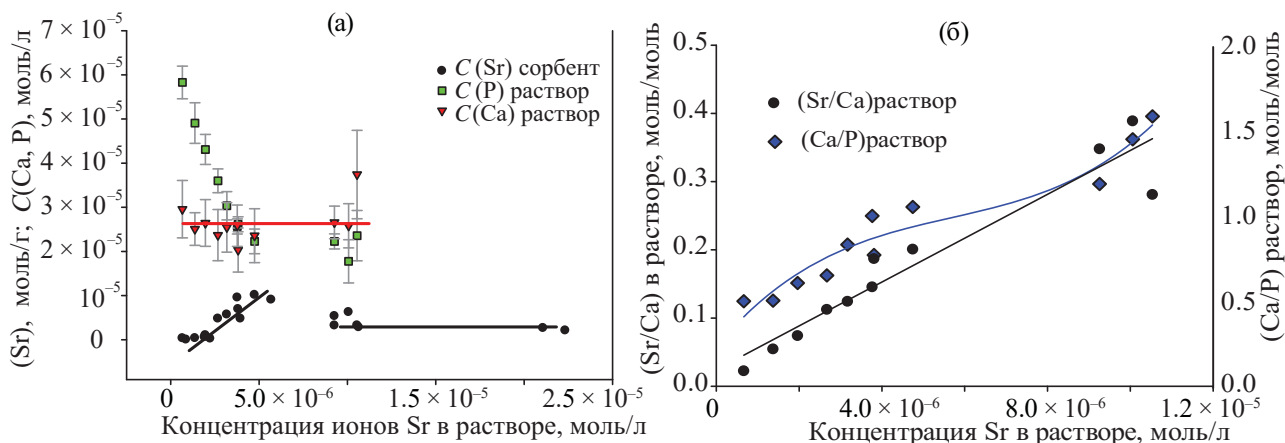
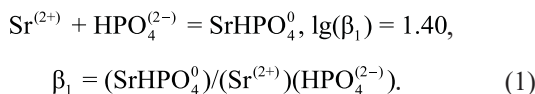


Рис. 5. (а) изотерма сорбции Sr(II) кристаллами ТСР (1), изменение в растворе концентрации ионов Ca (2), P (3). (б) изменение отношения Ca/P в растворе в зависимости от равновесной концентрации ионов Sr(II). Солевой фон 0.01M NaNO₃, pH 8, температура раствора 23°C.

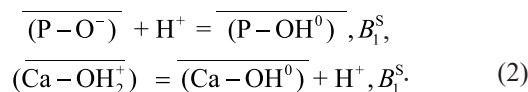
а во внешней обкладке двойного слоя и координирован на фосфатную группу в поверхностном слое ОНАр/ТСР вместе со своим гидратным окружением. Таким образом, характер изменения концентрации компонентов сорбционной системы в растворе противоречит предположению о сорбции Sr(II) по механизму ГИОР. Поэтому далее интерпретацию результатов, полученных в области концентрации Sr(II) 0–5 мкмоль/л, основывали на представлениях о сорбции ионов стронция функциональными группами гидроксиапатита (2) в зоне поверхностного слоя ОНАр/ТСР по механизму поверхностного комплексобразования (рис. 5, 6). С ростом концентрации Sr(II) выше 10 мкмоль/л начинается ионообменный процесс замещения Ca(II)–Sr(II) в твердой фазе [15, 20, 32, 33].

Склонность катионов Ca(II), Sr(II) к образованию в присутствии фосфат-ионов электронейтральных гидрофосфатных комплексов, по данным работы [34], характеризуется следующей реакцией:



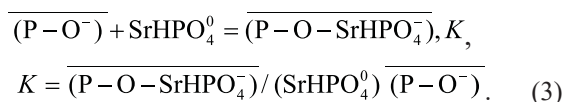
Величина константы устойчивости (β_1) комплекса SrHPO₄ при нулевой ионной силе хотя и ниже, чем у комплекса CaHPO₄ ($\lg\beta_1 = 2.74$), [34]), но способна обеспечить преобладание этих комплексов в растворе над поверхностным слоем ОНАр/ТСР.

Согласно работам [35, 36], кислотно-основные свойства фазы ОНАр характеризуются следующими реакциями протонного обмена:



Константа протонирования B_1^S соответствует преобладанию в исследуемой области pH 5–10 сорбционных центров анионного типа ($\equiv\text{P}-\text{O}^-$). Поскольку в этом диапазоне pH наблюдается рост поглощения ионов стронция ТСР, далее принято, что за сорбцию нейтрального фосфатного комплекса SrHPO₄⁰ отвечают центры этого вида. Взаимодействию с ними электронейтрального комплекса SrHPO₄⁰ не препятствует кулоновский барьер анионных центров [36]. Из двух присутствующих в растворе форм стронция – Sr²⁺ и SrHPO₄⁰ – преобладающим является электронейтральный гидрофосфатный комплекс, который и определяет весь процесс межфазного распределения Sr(II) между раствором и кристаллами ТСР.

Модель поверхностного комплексобразования сорбируемых ионов [35, 36] даёт следующее выражение для реакции сорбции электронейтрального комплекса



Черта сверху означает принадлежность к твёрдой фазе. K – концентрационная константа гетеро-

генной реакции сорбции, круглые скобки являются символом аналитической концентрации химической формы элемента в растворе и в сорбенте. Общий (брутто) коэффициент распределения K_d ионов стронция для обсуждаемой системы имеет вид [37]

$$K_d = \overline{(\text{SrHPO}_4^0)} / [(\text{Sr}^{2+}) + (\text{SrHPO}_4^0)]. \quad (4)$$

Для того чтобы учесть протекающие в гетерогенной системе побочные реакции, определим реакции протонирования сорбционного центра фосфата [36, 38] для кислой–слабощелочной областей рН:

$$B_1^s = \overline{(\text{P}-\text{OH}^0)} / \overline{(\text{P}-\text{O}^-)}(h), \\ G_0 = \overline{(\text{P}-\text{OH}^0)} + \overline{(\text{P}-\text{O}^-)}, G_p = \overline{(\text{P}-\text{O}^-)}, \quad (5)$$

где h – концентрация протонов в растворе, моль/л, B_1^s – константа протонирования ($\equiv\text{P}-\text{O}^-$)-группы фосфата, л/моль, $G_{0,p}$ – общая сорбционная ёмкость фосфатного сорбента и ёмкость ($\equiv\text{P}-\text{O}^-$)-групп, моль/кг. Изменение состава фосфат-ионов определяется уравнением материального баланса:

$$\text{PO}_4^{(3-)} + i\text{H}^+ = \text{H}_i\text{PO}_4^{(3-i)}, \quad K_H(i), \\ (\text{HPO}_4^{(2-)}) = (\text{PO}_4^{(3-)})K_H(1)(h) = P_0K_H(1)h / F, P_0 = (\text{PO}_4^{(3-)})F, \\ F = (1 + \sum_{i=1}^3 \prod_{j=1}^i K_H(j)10^{-ipH}), \quad (6)$$

где P_0 – общая концентрация фосфора в растворе в условиях эмпирического равновесия, F – вспомогательная функция, $K_H(1,2,3)$ – константы протонирования фосфат-ионов в растворе. Результаты сорбционных экспериментов дают возможность количественно оценить соответствие предлагаемых модельных представлений о сорбции Sr(II) наблюдаемой картине.

Из уравнений (3), (5) следует итоговая система уравнений (7) рассматриваемой модели, в которой связаны зависимая (K_d) и независимая (рН) переменные:

$$K_d = \overline{(\text{SrHPO}_4^0)} / [(\text{Sr}^{2+}) + (\text{SrHPO}_4^0)] = \\ = \frac{K\beta_1 P_0 G_p K_H(1)10^{(-pH)}}{F(1 + \beta_1 P_0 K_H(1)10^{(-pH)})(1 + B_1^s 10^{(-pH)})}, \\ G_p = G_0 / (1 + B_1^s 10^{(-pH)}). \quad (7)$$

Проверку модели (7) выполняли, используя экспериментальные данные по сорбции Sr(II) частицами ТСР для области начальной концентраций Sr(II) в растворе менее 5×10^{-6} моль/л в зависимости от

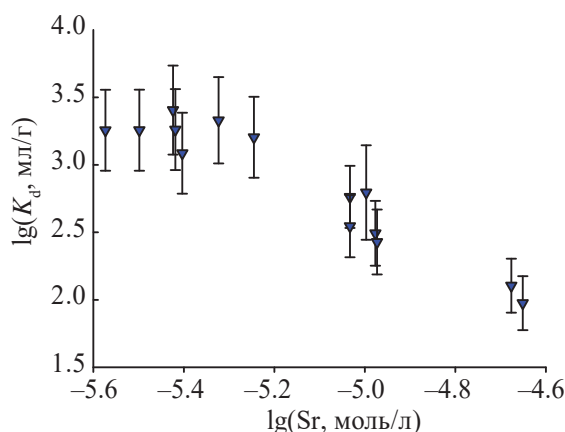


Рис. 6. Влияние концентрации ионов Sr(II) в растворе на K_d Sr(II) кристаллами ТСР. Электролитический фон 0.01 моль/л NaNO_3 , рН 8, температура раствора 23°C.

рН виде изотермы K_d -рН (рис. 7). После установления качественного согласия формы изотермы по уравнению (7) экспериментальным данным в генриевской области равновесных концентраций Sr(II) (рис. 5, 6) находили МНК-оценки всех входящих в уравнение (7) параметров. Сравнение установленных параметров (7) с табулированными значениями (B_1^s , $K_H(1,2,3)$, β_1) [34, 36] показало их согласие в пределах погрешности (табл. 1).

Из сопоставления данных таблицы можно заключить, что механизм сорбции ионов стронция ТСР в области Генри определяется образованием и поглощением электронейтрального комплекса стронция SrHPO_4^0 отрицательно заряженными фосфатными группами ($\equiv\text{P}-\text{O}^-$) с образованием поверхностного сорбционного комплекса по реакции (3). Кислотно-основные свойства фосфатных групп, образующих сорбционный комплекс ($B_1^s \sim 10^7$ л/моль, $K_d(\text{Sr}) \sim 2 \times 10^3$ мл/г), идентичны таковым групп $\equiv\text{P}-\text{O}^-$ гидроксипатита [20, 36]. Процесс сорбции фосфатного комплекса завершается, когда концентрация ионов PO_4^{3-} в растворе над осадком сорбента достигнет минимальной величины (рис. 5, а, точки 3). При более высоких концентрациях Sr(II) сорбция по данному механизму сменяется ионообменным механизмом замещения ионов Ca(II) ионами Sr(II) в гидроксипатите (рис. 6) [32, 33]. Этот вывод согласуется с данными по влиянию концентрации фосфат-ионов на сорбцию комплекса стронция SrHPO_4^0 : их увеличение в растворе ведёт к росту K_d стронция в соответствии с принятой моделью (рис. 7, вставка).

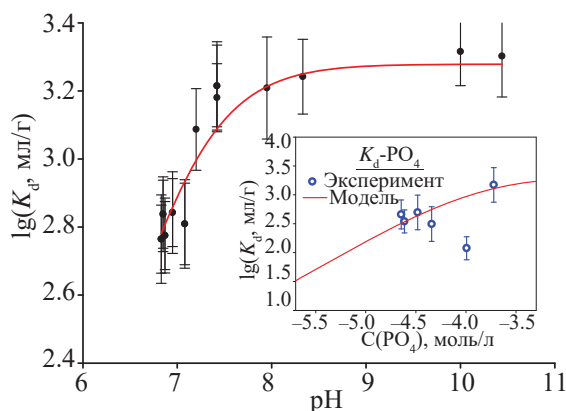
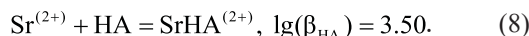


Рис. 7. Изотерма сорбции ионов Sr(II) частицами ТСП в зависимости от рН и концентрации PO_4^{3-} -ионов (вставка $K_d\text{-PO}_4$); рН 8.0 ± 0.5 , 0.01 NaNO_3 , температура раствора 23°C . Линии – результат регрессионного анализа данных по уравнению модели поверхностного комплексообразования (7).

Предварительную оценку влияния концентрации гуминовых кислот на сорбцию ионов Sr(II) частицами ТСП выполняли с использованием данных по комплексообразованию согласно уравнениям реакций (1), (8) [27] и данных [39], характеризующих устойчивость гуматного комплекса стронция



В уравнении (8) символ $\text{SrHA}^{(2+)}$ относится к составу комплекса Sr(II) : ГК = 1 : 1 [39]. Уравнения (1) и (8) приводят к следующему выражению для доли закомплексованного Sr(II) в виде гидрофосфатного и гуматного комплексов (закомплексованности)

$$\begin{aligned} (\text{SrHPO}_4^0) / (\text{Sr}^{(2+)}) &= \beta_1(\text{HPO}_4^{(2-)}), \\ (\text{SrHA}^{(2+)}) / (\text{Sr}^{(2+)}) &= \beta_{\text{HA}}(\text{HA}). \end{aligned} \quad (9)$$

Из зависимости растворимости ТСП от рН при различных концентрациях ГК следует, что кислотность влияет на стехиометрию растворения ТСП в присутствии гуминовых кислот. Наиболее

сильно взаимодействие ГК с ионами кальция и фосфат-ионами в растворе проявляется в области рН 7–8 (рис. 8). Увеличение отношения Ca/P с ростом концентрации ГК вызвано параллельным ростом концентрации Ca(II), присутствующего в гуматном растворе [29].

На рис. 9 показаны результаты расчёта закомплексованности ионов стронция с гидрофосфат-ионами и молекулами ГК по данным о концентрации свободной ГК и HPO_4^{2-} -ионов в растворе над сорбентом. Согласно оценочному расчёту, при концентрации ГК не более 5×10^{-5} моль/л в растворе над сорбентом доминирует фосфатный комплекс. С дальнейшим ростом концентрации ГК в растворе начинает преобладать положительно заряженный гуматный комплекс стронция. Можно видеть, что в пределах погрешности коэффициент распределения остаётся постоянным и равным $K_d(\text{Sr})$ в растворе без ГК (рис. 9). Вплоть до концентрации 5×10^{-4} моль/л (~150 мг) гуминовая кислота в области рН 7–10 не влияет на сорбцию гидрофосфатного комплекса стронция частицами ТСП.

Равновесная оценка устойчивости и растворимости ТСП (1) в равновесных пересыщенных растворах с учётом продуктов (2)–(6) показала, что наиболее устойчивыми во всем диапазоне рН являются фазы (5), (4). Пирофосфат кальция (6), если он находится в исходном ТСП в качестве примеси, также сохраняется в качестве равновесного продукта. Экспериментально определённая растворимости (S) образцов ТСП по ионам Ca^{2+} , PO_4^{3-} и стехиометрическое отношение Ca/P в растворе в зависимости от рН соответствуют равновесным фазам (5) и/или (4), которые, вероятно, присутствуют в относительно небольшой поверхностной области зёрен исходного неравновесного материала ТСП. Образование поверхностного слоя продукта харак-

Таблица 1. Параметры регрессионного уравнения (7) $-\lg(KH_i, B_1^s, \beta_1)$, характеризующие статистическое согласие эмпирических параметров модели сорбции по реакциям (3)–(6) с термодинамическими данными [34, 36]. SSE, Adj. r^2 относятся к линейной корреляции данных в строках 1 и 2.

| № | $\lg(KH_i, B_1^s, \beta_1)$ | KH_1^1 | KH_2 | KH_3 | B_1^s | β_1 | Стандартная погрешность (SSE) | Adj. r^2 |
|---|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|-------------------------------|------------|
| | Источник | | | | | | | |
| 1 | Уравнение (7) | 12.4 ± 2.3 | 6.80 ± 5.2 | 1.80 ± 1.7 | 6.80 ± 7.2 | 4.4 ± 7.0 | 0.59 | 0.97 |
| 2 | [34, 36] | 12.34 | 7.20 | 2.14 | 6.68 | 1.4 | | |

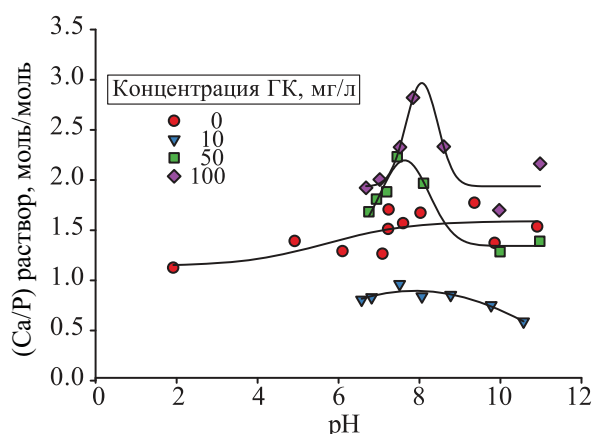


Рис. 8. Растворимость TCP в растворах ГК различной концентрации как функция рН при температуре 23°C.

терно для диффузионно-контролируемых реакций с участием фосфат-ионов [42]. Подтверждают это предположение также результаты термодинамического моделирования и экспериментального исследования изотерм сорбции ионов стронция TCP при изменении рН. Изотермы сорбции отвечают уравнению Генри с коэффициентом распределения $K_d(\text{Sr}) = 2 \times 10^3$ мл/г при равновесной концентрации Sr(II) в растворе менее 5 мкмоль/л в диапазоне рН 7–11. Модель поверхностного комплексообразования (5)–(7) в генриевской области адекватно описывает механизм сорбции Sr(II) поверхностной фазой гидроксиапатита на частицах трикальцийфосфата, ОНАр/TCP, в виде комплекса SrHPO_4^0 . При более высоких концентрациях Sr(II) коэффициент

распределения $K_d(\text{Sr})$ уменьшается до 2×10^2 мл/г в связи с переходом от механизма поверхностного комплексообразования к катионообменной сорбции.

Таким образом, получены новые данные о сорбционном поведении β -трикальцийфосфата (TCP) по отношению к микроконцентрациям Sr(II) в зависимости от концентрации катиона, рН и концентраций гуминовых кислот (ГК) в растворе. По результатам термодинамического анализа с учётом возможности совместного образования фаз TCP (1), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (3), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (5), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (DCPP, 6) установлено, что фаза (1) неустойчива во всём диапазоне рН. В зависимости от рН раствора основными равновесными с раствором являются фазы (4) и (5). Экспериментальная растворимость фазы (1) по ионам Ca^{2+} , PO_4^{3-} и стехиометрическое отношение Ca/P в растворах соответствуют фазам (4) или (5) в зависимости от рН. Однако данные рентгенофазового анализа, КР-спектроскопии и ЯМР на ядрах ^{31}P образцов TCP после контакте с раствором 0.01 моль/л NaNO_3 около 10 сут показывают присутствие только макроскопической фазы (1). Это, по мнению авторов, вызвано формированием на поверхности частиц фазы (1) слоя равновесной фазы (5). Подтверждением данной гипотезы является совокупность экспериментальных данных по сорбции и её физико-химическая интерпретация. Модель поверхностного комплексообразования в генриевской

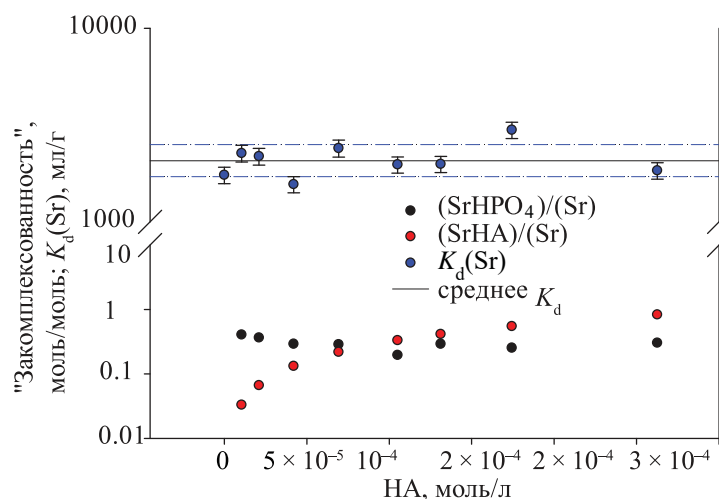


Рис. 9. Влияние концентрации гуминовых кислот (НА, Sigma-Aldrich) на конкуренцию закомплексованности иона Sr(II) ионами HPO_4^{2-} и ГК при сорбции частицами TCP. Электролитический фон 0,01 моль/л NaNO_3 , рН 7.5–8.3, температура 22°C. Прерывистые линии – границы 95%-ного интервала изменения K_d в эксперименте.

области адекватно описывает механизм сорбции микроколичеств Sr(II) в виде комплекса SrHPO_4^0 поверхностной фазой (5) как равновесный процесс. Образование гуматного комплекса Sr(II) в растворе не влияет на $K_d(\text{Sr})$ в диапазоне концентраций ГК 0–150 мг/л из-за конкурентного влияния гидрофосфат-ионов на закомплексованность стронция.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по планам бюджетных тем АААА-А19-119031890028-0 и FUWF-2024-0012.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1987. 216 с.
2. Compton R.G., Sanders G.H.W. // J. Colloid Interface Sci. 1993. Vol. 158. P. 439.
3. Chow L.C. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1991. Vol. 99, N 10. P. 954–964.
4. Горячкина К.А., Нефедьева В.В., Варламова Л.Д. // Вестн. Нижегород. гос. сельскохозяй. акад. 2013. Т. 3. С. 360.
5. Кулеш О.Г., Мезенцева Е.Г., Симанков О.В., Шведова О.А. // Почвоведение и агрохимия 2020. Т. 1, № 64. С. 94–103.
6. Информационное агентство ТАСС. <https://tass.ru/ekonomika/12751945> (22.10.2022).
7. Господарчик М.М. Международное агентство по атомной энергии. <https://www.iaea.org/ru> (24.10.2022).
8. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаксов В.О. // Радиоактивные отходы. 2020. Т. 4, № 13. С. 80.
9. Remez V.P., Zheltonozhko E.V., Sapozhnikov Yu.A. // Radiat. Protect. Dosim. 1998. Vol. 75, № 1–4. P. 77.
10. Российский национальный доклад: 35 лет Чернобыльской аварии: Итоги и перспективы преодоления ее последствий в России 1986–2021 / Под ред. Л.А. Большова. М.: Академ-Принт, 2021. 104 с.
11. Shashkova I.L., Ivanets A.I., Kitikova N.V., Sillanpää M. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. Vol. 80. P. 787.
12. Nikitin N.A., Shurankova O.A., Popova O.I., Cheshyk I.A., Spirov R.K. // Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas / Eds. D.K. Gupta, A. Voronina. Springer, 2019. P. 113.
13. Воронина А.В., Куляева И.О., Гунта Д.К. // Радиохимия. 2018. Т. 60, №1. С. 35 (Voronina A.V., Kulyaeva I.O., Gupta D.K. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60. P. 35).
14. Сапожников П.М., Онищенко Е.А. // Проблемы агрохимии и экологии. 2021. Т. 3–4. С. 74.
15. Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Дроздова Н.В., Сапрунова Н.А., Радкевич А.В., Кульбицкая Л.В. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 1. С. 30 (Ivanets A.I., Shashkova I.L., Kitikova N.V., Drozdova N.V., Saprunova N.A., Radkevich A.V., Kul'bitskaya L.V. // Radiochemistry. 2014. Vol. 56. P. 32).
16. Polyakov E.V., Ioshin A.A., Volkov I.V. // Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas / Eds D.K. Gupta, A. Voronina. Springer, 2019. P. 65.
17. Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas / Eds D.K. Gupta, A. Voronina. Springer, 2019.
18. Yasutaka T., Naito W., Nakanishi J. // PLOS ONE. 2013. Vol. 8, N 9. P. e75308.
19. Санжарова Н.И., Сысоева А.А., Исамов Н.Н., Алексахин Р.М., Кузнецов В.К., Жигарева Т.Л. // Росс. хим. журн. 2005. Т. XLIX, № 3. С. 26.
20. Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Радкевич А.В., Давыдов Ю.П. // Радиохимия. Т. 57, № 6. С. 521 (Ivanets A.I., Shashkova I.L., Kitikova N.V., Radkevich A.V., Davydov Yu.P. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57. P. 610).
21. İnan S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331. P. 1137.
22. Nishiyama Yu., Hanafusa T., Yamashita J., Yamamoto Y., Ono T. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 307. P. 1279–1285.
23. Тутова В.И., Варламова Л.Д., Дабахова Е.В., Бахарев А.В. // Агротех. вестн. 2011. № 2. С. 3.
24. Gregory T.M., Moreno E.C., Patel J.M., Brown W.E. // J. Res. Natl. Bur. Stand. A: Phys. Chem. 1974. Vol. 78A, N 6. P. 667.
25. Tung M.S. Calcium phosphates: structure, composition, solubility, and stability // Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems / Ed. Z. Amjad. Kluwer Academic, 1998.
26. Dorozhkin S.V. // World J. Methodol. 2012. Vol. 26, N 2(1). P. 1.
27. Волков И.В., Поляков Е.В. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 2. С. 93 (Volkov I.V., Polyakov E.V. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 141).
28. Поляков Е.В., Волков И.В., Иошин А.А., Чеботина М.Я., Гусева В.П. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 1. С. 56 (Polyakov E.V., Volkov I.V., Ioshin A.A., Chebotina M.Ya., Guseva V.P. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 85–94).

29. Волков И.В., Поляков Е.В., Денисов Е.И., Иошин А.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 63 (Volkov I.V., Polyakov E.V., Denisov E.I., Ioshin A.A. // Radiochemistry. 2017. Vol. 59. P. 70–79).
30. Fiskus W.C., Manning T.J. // Florida Sci. 1998. Vol. 61, N 1. P. 46–51.
31. Yesinowski J.P. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of calcium phosphates // Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems / Ed. Z. Amjad. Boston: Springer, 1998.
32. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А., Бойчинова Е.С., Малофеева Г.И. // Ионный обмен / Под ред. М.М. Сенявина. М.: Наука, 1981. С. 25.
33. Sawthray J.F., Creagh A.L., Haynes Ch.A., Orvig Ch. // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 1440.
34. Kotly S., Sucha L. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Chichester: Wiley, 1985. 252 p.
35. Wu L., Forsling W., Schindler P.W. // J. Colloid Interface Sci. 1991. Vol. 147, N 1. P. 178.
36. Krestou A., Xenidis A., Panias D. // Min. Eng. 2004. Vol. 17. P. 373.
37. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М: Атомиздат, 1975. 198 с.
38. Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.
39. Paulenova A., Rajec P., Zemberyova M., Saskoiova G., Visacky V. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. Vol. 246, N 3. P. 623–628.
40. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости / Под ред. В.И. Белеванцева. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
41. Janossy L. Theory and Practice of the Evaluation of Measurements. Budapest: Hungarian Acad. Sci., 1965.
42. Van der Zee, S.E.A.T.M., Van Riemsdijk, W.H. Model for the reaction kinetics of phosphate with oxides and soil // NATO ASI Ser. Vol. 190: Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface / Eds G.H. Bolt, M.F. De Boodt, M.H.B. Hayes, M.B. McBride, E.B.A. De Strooper. Springer: Dordrecht. 1991. P. 205–240.

(Footnotes)

Sorption of Sr(II) Ions with Tricalcium Phosphate in the Presence of Humic Acids

A. A. Ioshin, I. V. Volkov, and E. V. Polyakov*

Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia

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

Received July 13, 2023; revised August 14, 2023; accepted August 21, 2023

The sorption behavior of traces Sr(II) toward β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP) depending on the concentration of the cation, pH, and concentrations of humic acids (HA) in the solution was studied. Thermodynamic analysis of the solubility of TCP (1) was performed taking into account the formation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH, 2), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (MCPA, 3), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD, 4), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hydroxyapatite, OHAp, 5), and $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (DCPP, 6). It is shown that, depending on the pH of the solution, the main equilibrium phases with the solution are phases (4) and (5). X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, and ^{31}P NMR data of the phase (1) samples after contact with a solution of 0.01 mol/L NaNO_3 for about 10 days showed the presence of only the phase (1). The solubility of (1) regarding the concentration of Ca^{2+} , PO_4^{3-} ions and the stoichiometric ratio (Ca/P) in solutions, depending on pH, corresponds to the presence of surface phases (4) or (5). The model of surface complexation in the Henry region adequately describes the mechanism of sorption of Sr(II) by the surface phase (5) on TCP particles in the form of the SrHPO_4^0 complex. The formation of the HA complex Sr(II) in solution does not affect distribution coefficient $K_d(\text{Sr})$ in the range of HA concentrations of 0–150 mg/L due to the competitive effect of hydrogen phosphate ions on strontium complexes.

Keywords: tricalcium phosphate, sorbent, strontium ions, sorption, humic acids

«2+1_B» ТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕХНЕЦИЯ-99_m И РЕНИЯ С N,N'-БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ И МЕТИЛ-2-(ДЕЦИЛТИО)-6-ИЗОЦИАНОГЕКСАНОАТОМ

© 2023 г. А. Е. Мирославов^{а,б,в,*}, В. В. Кузьмин^с, А. П. Сахоненкова^{а,б,в},
М. Ю. Тюпина^{а,в}, Г. В. Сидоренко^{а,в,**}, А. Р. Кочергина^{а,в}, В. А. Полукеев^с

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

^б Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

^в Озерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ,
456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 4

^с АО «Вектон», 192019, Санкт-Петербург, ул. 2-й Луч, д. 9
e-mail: *amiroslav@mail.ru, **gevasid@mail.ru

Поступила в редакцию 04.10.2023, после доработки 14.11.2023, принята к публикации 16.11.2023

«2+1_B» трикарбонильные комплексы вида $[M(CO)_3(N^{\wedge}N)CN(CH_2)_4CH(COOMe)SC_{10}H_{21}]ClO_4$, где $M = {}^{99m}Tc$ или Re , $N^{\wedge}N = 2,2'$ -бипиридин (bipy) или 1,10-фенантролин (phen), получены по реакции $[M(CO)_3(N^{\wedge}N)(MeOH)]ClO_4$ с метил-2-(децилтио)-6-изоцианогексаноатом в метаноле. Комплексы рения выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами ЯМР 1H и ИК спектроскопии. Образование комплексов технеция-99_m подтверждено с помощью ВЭЖХ. Измерена липофильность технециевых комплексов.

Ключевые слова: технеций, рений, трикарбонильные комплексы, бипиридин, фенантролин, метил-2-(децилтио)-6-изоцианогексаноат, липофильность.

DOI: 10.31857/S0033831123060084, **EDN:** NZHGXW

ВВЕДЕНИЕ

Данная статья продолжает цикл наших исследований по разработке радиофармпрепаратов на основе жирных кислот для изучения метаболических процессов миокарда. Поскольку жирные кислоты подвергаются метаболизму в тканях миокарда, введение в них радиоактивной метки позволят визуализировать области сердца, повреждённые, например, в результате инфаркта миокарда. К настоящему времени для ОФЭКТ диагностики миокарда в клинической практике используют в основном препараты, содержащие метку ^{123}I [1–5]. Поскольку ^{123}I – довольно дорогостоящий изотоп, нарабатываемый с помощью циклотронных технологий, его замена на более дешёвый ^{99m}Tc является актуальной

задачей. Несмотря на довольно большое количество публикаций, посвящённых введению ^{99m}Tc в жирные кислоты [6–18], препаратов на основе жирных кислот, меченных технецием-99_m, до сих пор нет в клинической практике.

Известно, что линейные жирные кислоты подвергаются метаболизму за довольно короткое время, недостаточное для проведения полноценной ОФЭКТ диагностики, и для замедления метаболизма используют жирные кислоты с разветвленной углеводородной цепочкой, обычно с заместителем в β -положении. Иногда для этой цели в углеводородную цепочку ближе к карбоксильной группе вводят гетероатом (например, серу). Длина углеводородной цепочки обычно варьируется от 14 до 18 атомов углерода.

В предыдущих наших работах в качестве исходного соединения для введения радиометки в молекулу жирной кислоты мы использовали трикарбонилтриаквакомплекс технеция $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, который традиционно применяется в последнее время для разработки новых препаратов на основе $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [19]. Для введения технециевой метки в молекулу жирной кислоты мы применили так называемый $2+1_{\text{B}}$ подход, в рамках которого координационная сфера трикарбонильного фрагмента заполняется вначале бидентатным лигандом (2) и затем монодентатным лигандом, соединенным с биомолекулой (1_{B}) – в нашем случае молекулой жирной кислоты. В качестве бидентатных лигандов мы исследовали гетероциклические амины (1,10-фенатролин и 2,2'-бипиридин), а в качестве монодентатного лиганда – изоцианидную группу. Ранее мы показали, что комбинация бидентатных гетероциклических аминов и 2-этилизоцианоацетата, используемого нами в качестве модельного соединения, образует прочные комплексы с трикарбонильным фрагментом $\text{Re}(\text{CO})_3^+$ [20] и является перспективной для введения изотопов $^{186,188}\text{Re}$ и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в различные биомолекулы. Позднее данная методика была успешно применена для синтеза $2+1_{\text{B}}$ трикарбонильных комплексов технеция-99 и рения с линейным 11-метилизоцианоундеканоем [21]. Цель данной работы – изучить возможность введения метки $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в молекулу разветвленной жирной кислоты и определить липофильность полученных $2+1_{\text{B}}$ трикарбонильных комплексов $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Липофильность является важным параметром, определяющим процент накопления препарата в тканях миокарда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $2+1_{\text{B}}$ трикарбонильных комплексов использовали химически чистые реагенты (Fluka и Sigma–Aldrich). Хлористый метилен перегоняли над P_2O_5 . Перхлорат серебра получали осаждением карбоната серебра из водного раствора нитрата серебра карбонатом натрия с последующим растворением осадка в хлорной кислоте. Перед использованием перхлорат серебра обезвоживали нагреванием в вакууме при $50\text{--}60^\circ\text{C}$. $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ получали автоклавным карбонилированием $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ смесью муравьиной и соответствующей галогеноводородной

кислоты по ранее описанной процедуре [22]. Перед использованием пентакарбонильные комплексы дополнительно очищали сублимацией в форвакууме.

Источником технеция-99m являлся элюат, полученный из экстракционного технециевого генератора $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ (Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия) [23]. Элюат представлял собой раствор $\text{Na}^{99\text{m}}\text{TcO}_4$ в физиологическом растворе (активность $1\text{--}3$ ГБк/мл).

Поскольку $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$, синтезированный нами из элюата экстракционного генератора по стандартной процедуре (боранокарбонат натрия, тетраборат натрия, виннокислый натрий, карбонат натрия) [24, 25], образовывался с выходом не более 50% и содержал много неидентифицированных примесей, в данной работе трикарбонилтриаквакомплекс $^{99\text{m}}\text{Tc}$ был получен через промежуточный $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$. $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ синтезировали карбонилированием элюата экстракционного генератора $^{99\text{m}}\text{Tc}$ монооксидом углерода в присутствии KI и серной кислоты по ранее описанной процедуре [22]. Несмотря на довольно низкий выход данного комплекса (порядка 10–15%), он может быть выделен со 100%-ной радиохимической чистотой (рис. 1) и легко превращен в требуемый $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ нагреванием в водном растворе при температуре 95°C в течение 30 мин. Радиохимическая чистота продукта составила 91%. Хроматограммы исходного $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ и $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ представлены на рис. 1. Все эксперименты проводили без специальной защиты от воздуха и влаги.

Процедура синтеза метилового эфира 2-(децилтио)-6-изоцианогексановой кислоты описана в дополнительных материалах к статье.

ИК спектры растворов регистрировали на спектрометре Shimadzu FT-IR 8700 в диапазоне $1700\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ с использованием кювет с окнами из CaF_2 . Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе Bruker Avance III 400 с рабочей частотой 400.13 МГц при 298 К, в качестве растворителя использовали CDCl_3 .

Хроматографический анализ проводили на хроматографе 940 Professional IC Vario ONE/LPG (фирма Metrohm AG, Швейцария), UV/Vis детектор – 947 Professional UV/VIS Detector Vario (фирма Metrohm AG, Швейцария), γ -детектор – HERM LB500 (фирма Berthold Technologies GmbH & Co. KG, Германия). Колонка: Atlantis dC18 5 мкм,

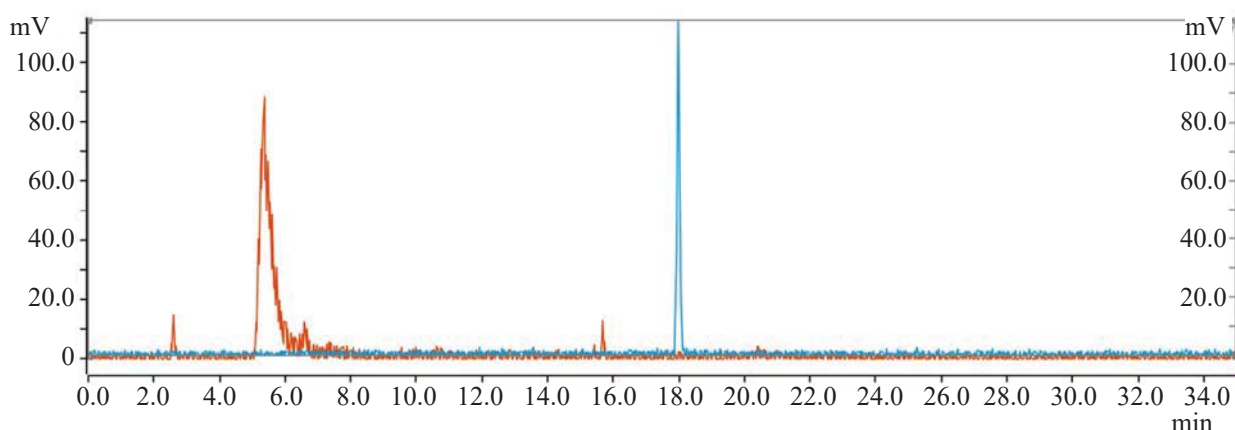


Рис. 1. ВЭЖХ хроматограмма $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (красный) и $[^{99m}\text{TcI}(\text{CO})_5]$ (синий).

150 × 4.6 мм. Петля: 20 мкл. Программное обеспечение: MagIC Net 3.3.

Градиентная система: ацетонитрил (А) – 0.1%-ная водная трифторуксусная кислота (В) в градиентном режиме: 0–5 мин, 100% В; 5–6 мин, 0→5% А; 6–9 мин, 5→34% А; 9–10 мин, 34→40% А; 10–11.6 мин, 40→50% А; 11.6–15 мин, 50→70% А; 15–17 мин, 70→82% А; 17–19 мин, 82→94% А; 19–20 мин, 94→100% А; 20–25 мин, 100% А; 25–26 мин, 100% А→100% В; 26–35 мин, 100% В. $T = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{max}} = 145$ бар, расход 1 мл/мин.

Определение липофильности 2+1_B трикарбонильных комплексов технеция-99m. Липофильность комплексов определяли по стандартной процедуре [26–28]. Водно-спиртовой раствор технециевых комплексов (1 мл) (соотношение объемов воды и этанола 2 : 1) встряхивали при температуре 20–22°C в течение 10 мин (легкое перемешивание в режиме маятника) с 1 мл октанола в узкой пробирке, не допуская прямого контакта с поверхностью рук, чтобы избежать изменения температуры эксперимента. Разделение фаз проводили центрифугированием при 4000 об/мин с последующей декантацией. Объем отбираемых органических и водных фаз составлял 0.8 мл. Измерения радиоактивности отобранных алиquot обеих фаз проводили в пенициллиновых флаконах на Curiementor 3 (Германия, погрешность 3%). Смешение водной и органической фаз не учитывалось. Липофильность определяли как логарифм коэффициента распределения препарата между октанольной и водной фазами:

$$\lg P = \lg(A_{\text{octanol}}/A_{\text{water}}).$$

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})-\text{SC}_{10}\text{H}_{21}]\text{ClO}_4$ (**1**). Навески $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ (50.5 мг, 0.140 ммоль) и AgClO_4 (300 мг, 1.44 ммоль) помещали в пенициллиновый флакон и добавляли 4 мл дихлорметана. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре в темноте в течение 4 ч. Образовавшийся осадок AgCl и избыток перхлората серебра отделяли центрифугированием. Полученный раствор $[\text{Re}(\text{ClO}_4)(\text{CO})_5]$ оставляли в открытом флаконе на ночь для самопроизвольного удаления растворителя. К образовавшемуся твердому остатку добавляли 5 мл метанола и 2,2'-бипиридин (21.9 мг, 0.140 ммоль). Полученный раствор перемешивали при 50°C в течение 4 ч. Со временем реакционная смесь приобретала желтую окраску. Раствор остужали до комнатной температуры и добавляли к нему заранее приготовленный раствор метилового эфира 2-(децилтио)-6-изоцианогексановой кислоты (44.0 мг, 0.140 ммоль) в 2 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали при 55°C в течение 17 ч, охлаждали до комнатной температуры и оставляли в открытом пенициллиновом флаконе для самопроизвольного испарения растворителя. В результате был получен спектрально-чистый комплекс (**1**) в виде желтого аморфного продукта. ИК спектр (CH_2Cl_2), ν , cm^{-1} : 2214.1 сл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2040.5 с ($\text{C}=\text{O}$), 1967.3 с ($\text{C}=\text{O}$), 1936.4 с ($\text{C}=\text{O}$), 1732.0 ср (COOMe). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 298 К), δ , м. д.: 9.085 д (2H, bipy, 3J 4.0 Гц), 8.27 д (2H, bipy, 3J 8.0 Гц), 8.12 т (2H, bipy, 3J 6.0 Гц), 7.58 т (2H, bipy, 3J 6.0 Гц), 3.76 с (3H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 3.47 т (2H, $\text{CN}-\text{CH}_2-$, 3J 6.0 Гц), 3.20 т (1H, 3J 6.0 Гц), 2.45 с (2H), 1.23–1.98 м (20H, $-\text{CH}_2-$), 0.9 т (3H, $-\text{CH}_3$, 3J 8.0 Гц). $R_f = 20.69$ мин.

[Re(CO)₃(phen)CN(CH₂)₄CH(COOMe)-SC₁₀H₂₁]ClO₄ (2). Навески [ReCl(CO)₅] (50.6 мг, 0.139 ммоль) и AgClO₄ (300 мг, 1.44 ммоль) помещали в пенициллиновый флакон и добавляли 4 мл дихлорметана. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре в темноте в течение 4 ч. Образовавшийся осадок AgCl и избыток перхлората серебра отделяли центрифугированием. Полученный раствор [Re(ClO₄)(CO)₅] оставляли в открытом флаконе на ночь для самопроизвольного удаления растворителя. К образовавшемуся твердому остатку добавляли 5 мл метанола и 1,10-фенантролин (25.0 мг, 0.139 ммоль). Полученный раствор перемешивали при 55°C в течение 17 ч. Со временем реакционная смесь приобретала желтую окраску. Раствор остужали до комнатной температуры и добавляли к нему заранее приготовленный раствор метилового эфира 2-(децилтио)-6-изоцианогексановой кислоты (43.7 мг, 0.139 ммоль) в 2 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали при 55°C в течение 17 ч, охлаждали до комнатной температуры и оставляли в открытом пенициллиновом флаконе для самопроизвольного испарения растворителя. В результате был получен спектрально-чистый комплекс (2) в виде желтого аморфного продукта. ИК спектр (CH₂Cl₂), ν , см⁻¹: 2214.1 сл (C≡N), 2040.5 с (C≡O), 1967.3 с (C=O), 1940.3 с (C=O), 1732.0 ср (COOMe). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 298 K), δ , м. д.: 9.44 д (2H, phen, ³J 6.0 Гц), 8.61 д (2H, phen, ³J 8.0 Гц), 8.07 с (2H, phen), 7.дд (2H, phen, ³J 8.0 Hz, ³J 6.0 Hz), 3.75 с (3H, -O-CH₃), 3.44 т (2H, CN-CH₂-, ³J 6.0 Гц), 3.17 т (1H, ³J 6.0 Гц), 2.45 с (2H), 1.23–1.98 м (20H, -CH₂-), 0.9 т (3H, -CH₃, ³J 8.0 Гц). R_f = 21.02 мин.

[^{99m}Tc(CO)₃(bipy)CN(CH₂)₄CH(COOMe)-SC₁₀H₂₁]⁺ (3) и [^{99m}Tc(CO)₃(phen)CN(CH₂)₄CH(COOMe)SC₁₀H₂₁]⁺ (4). К водному раствору (2 мл) [^{99m}Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺ в пенициллиновом флаконе добавляли 0.003 М раствор bipy/phen в этаноле (1 мл). Флакон закрывали резиновой пробкой, проткнутой медицинской иглой, и нагревали на водяной бане при 80°C в течение 40 мин. Флакон охлаждали водой и добавляли 0.003 М раствор метил-2-(децилтио)-6-изоцианогексаноата в этаноле (1 мл). Флакон закрывали и нагревали на водяной бане при 80°C

в течение 40 мин. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры проводили ВЭЖХ анализ полученных продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе для создания новых кардиотропных препаратов мы изучили возможность использования метилового эфира 2-(децилтио)-6-изоцианогексановой кислоты, содержащего гетероатом серы вблизи карбоксильной группы. Для введения ^{99m}Tc мы использовали так называемый 2+1_B подход, описанный выше. В качестве бидентатных лигандов были взяты гетероциклические амины (2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин), а в качестве монодентатного лиганда – изоцианидная группа жирной кислоты. Следует также отметить, что используемый нами подход 2+1_B был отработан только на макроколичествах рения и технеция-99 и модельном комплексе технеция-99m с изоцианоацетатом [29] и не опробован применительно к синтезу комплексов технеция-99m с длинноцепочечной жирной кислотой. Целью данной работы было также восполнить этот пробел. Первоначально нами был синтезированы реперные соединения аналогичных трикарбонильных комплексов рения. В качестве исходного комплекса мы использовали пентакарбонилхлорид рения [ReCl(CO)₅], синтезированный в нашей лаборатории. Поскольку хлоридный лиганд в комплексе [ReCl(CO)₅] прочно связан с центральным атомом, его замещали на лабильную легко уходящую перхлоратную группу. Далее рениевые комплексы [Re(CO)₃(N[^]N)CN(CH₂)₄CH(COOMe)SC₁₀H₂₁]ClO₄ синтезировали по ранее разработанной нами процедуре [21], приведенной на схеме 1.

Поскольку нам не удалось получить монокристаллы [Re(CO)₃(N[^]N)CN(CH₂)₄CH(COOMe)-SC₁₀H₂₁]ClO₄, вероятно из-за наличия длинного и разветвленного алифатического фрагмента, соединения характеризовали с помощью спектроскопических методов. ИК спектр полученных комплексов в области валентных колебаний карбонильных групп содержит три полосы, характерные для трикарбонильного фрагмента. Полоса изоцианидной группы при 2214.1 см⁻¹ сдвинута относительно

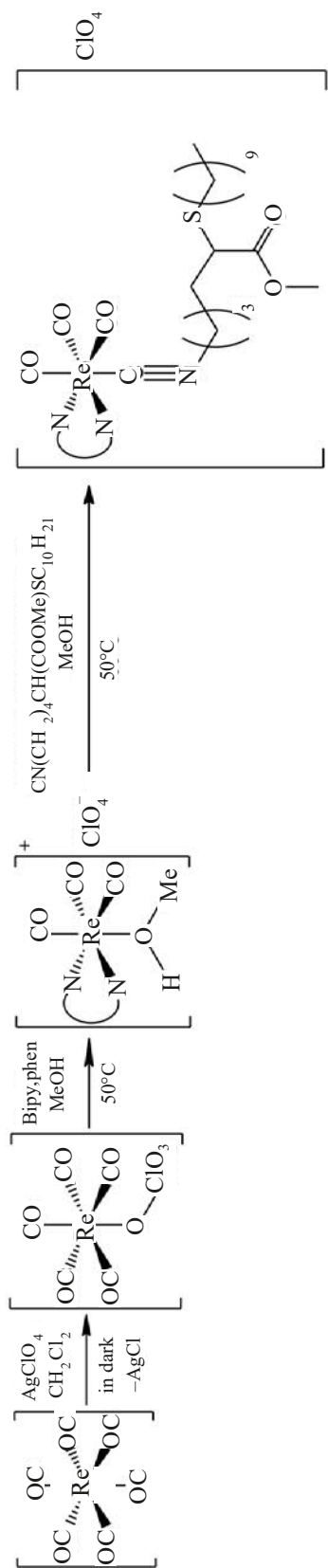


Схема 1. Процедура синтеза $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{21}]\text{ClO}_4$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = bipy или phen.

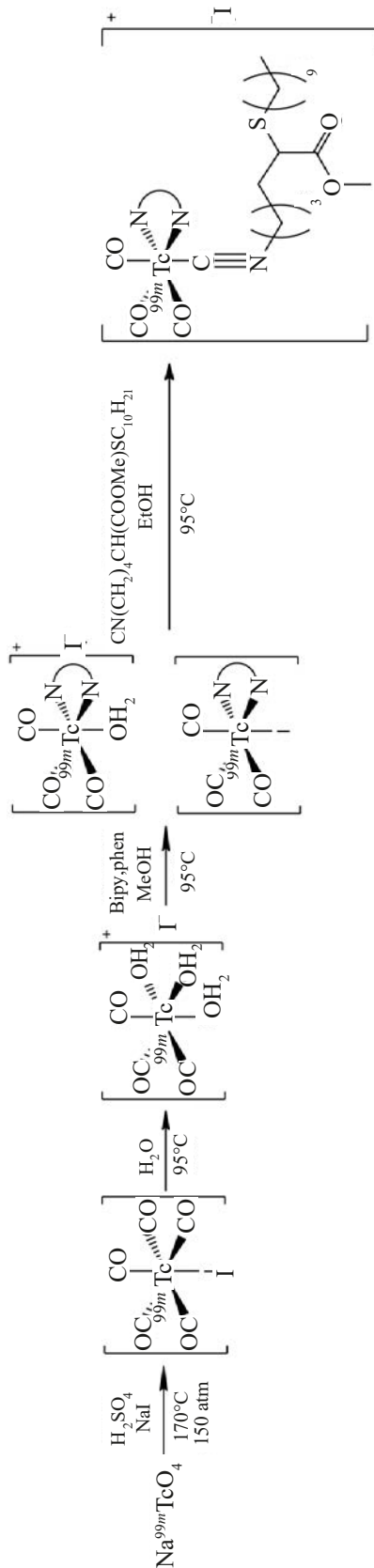


Схема 2. Процедура синтеза $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{21}]^+\text{ClO}_4^-$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = bipy или phen.

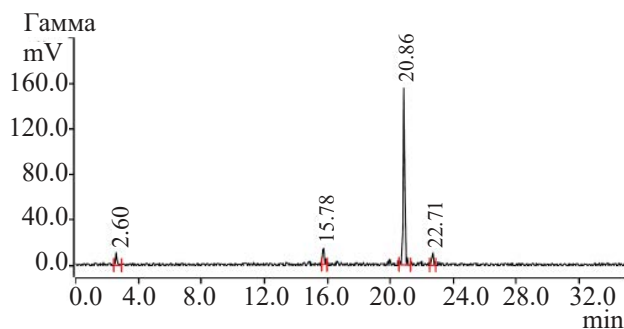


Рис. 2. ВЭЖХ хроматограмма $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{-CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{21}]^+$.

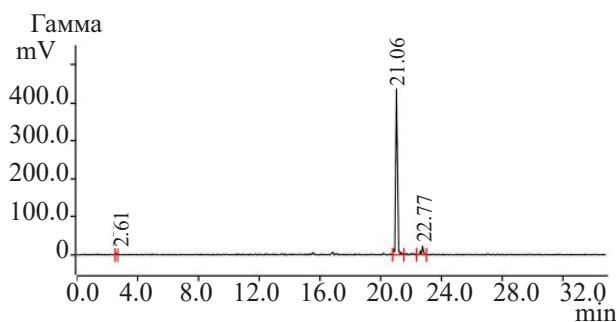


Рис. 3. ВЭЖХ хроматограмма $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{-CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{21}]^+$.

полосы свободного лиганда в высокочастотную область на 65.5 см^{-1} , что однозначно указывает на координацию изоцианида к металлу. Аналогичный сдвиг мы наблюдали при координации метилового эфира 11-изоцианоундекановой кислоты к трикарбонильным фрагментам Re(I) и Tc(I) [21]. Полоса средней интенсивности при 1732.0 см^{-1} относится к валентным колебаниям сложноэфирной группы.

Координацию изоцианидной группы подтверждают также данные спектроскопии ЯМР ^1H . Сигнал протонов группы $\text{CN}-\text{CH}_2$ -сдвинут относительно сигнала свободного изоцианида на 0.4 м.д. в сильное поле. В спектре присутствуют также сигналы всех протонов гетероциклических аминов, смещенные относительно свободных лигандов.

ВЭЖХ хроматограммы рениевых комплексов **1** и **2** содержат пики основного вещества со временем удерживания 20.69 и 21.02 мин соответственно. Имея в руках охарактеризованные реперные соединения, мы перешли к синтезу комплексов ^{99m}Tc . Путем последовательного замещения водных лигандов в комплексе $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ на бидентатный амин и метиловый эфир 2-(додецилтио)-6-изоцианогексановой кислоты нами были синтезированы $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{21}]^+$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{bipy}$ или phen (схема 2).

Радиохроматографический анализ бипиридилного и фенантролинового комплексов показал, что их РХЧ составила 84.8 и 94.4% соответственно; $R_f = 20.86$ и 21.06 мин соответственно (рис. 2 и 3).

Данные по липофильности этих комплексов приведены в табл. 1.

Следует отметить, что несмотря на присутствие длинных углеводородных радикалов в молекуле технециевых комплексов, данные соединения можно отнести к умеренно липофильным, вероятно, благодаря наличию гидрофильной сложноэфирной группы в их структуре и наличию электрического заряда. В дальнейшем мы предполагаем изучить биораспределение технециевых комплексов в организме лабораторных животных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами впервые синтезированы $2+1_B$ трикарбонильные комплексы вида $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{-CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{21}]\text{ClO}_4$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2,2'$ -бипиридин (bipy) или 1,10-фенантролин (phen), по реакции $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{MeOH})]\text{ClO}_4$ с метил-2-(децилтио)-6-изоцианогексаноатом в метаноле. Комплексы выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами ЯМР ^1H и ИК спектроскопии. Аналогичные комплексы ^{99m}Tc получены

Таблица 1. Результаты определения липофильности $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{21}]^+$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{bipy}$ или phen

| Комплекс | Водная фаза | Органическая фаза | P | $\lg P$ |
|---|-------------------|-------------------|-------|---------|
| $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{21}]^+$ | 0.140 ± 0.001 | 0.812 ± 0.003 | 5.802 | 0.764 |
| $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOMe})\text{SC}_{10}\text{H}_{21}]^+$ | 0.117 ± 0.001 | 0.657 ± 0.003 | 5.613 | 0.749 |

исходя из [^{99m}TcI(CO)₅]. Радиохимическая чистота бипиридинового и фенантролинового комплексов составила 84.8 и 94.4% соответственно. Значения липофильности этих комплексов составили 0.724 ± 0.023 и 0.749 ± 0.022 соответственно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов выражает благодарность П.М. Кузьменко – сотруднику Института химии Санкт-Петербургского государственного университета – за помощь в выборе методик органического синтеза.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00057).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в связи с публикацией данной статьи.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0033831123060084 для авторизированных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Morishita S., Kusuoka H., Yamamichi Y., Suzuki N., Kurami M., Nishimura T. // *Eur. J. Nucl. Med.* 1996. Vol. 23, N 4. P. 383–389.
- Uehara T., Uemura T., Hirabayashi S., Adachi S., Odaka K., Akizawa H., Magata Y., Irie T., Arano Y. // *J. Med. Chem.* 2007. Vol. 50, N 3. P. 543–549.
- Shikama N., Nakagawa T., Takiguchi Y., Aotsuka N., Kuwabara Y., Komiyama N., Terano T., Hirai A. // *Circ. J.* 2004. Vol. 68, N 6. P. 595–598.
- Nishimura T., Uehara T., Shimontagata T., Nagata S., Haze K. // *Ann. Nucl. Med.* 1993. N 7. P. 35–39.
- Harada Y., Shimada K., Harada S.J., Sato T., Kubota Y., Yamashita M. // *J. Imaging.* 2022. Vol. 8, N 11. P. 296.
- Walther M., Jung C.M., Bergmann R., Pietzsch J., Rode K., Fahmy K., Mirtschink P., Stehr S., Heintz A., Wunderlich G., Kraus W., Pietzsch H.-J., Kropp J., Deussen A., Spies H. // *Bioconjugate Chem.* 2007. Vol. 18, N 1. P. 216–230.
- Yamamura N., Magata Y., Arano Y., Kawaguchi T., Ogawa K., Konishi J., Saji H. // *Bioconjugate Chem.* 1999. Vol. 10, N 3. P. 489–495.
- Mirtschink P., Stehr S.N., Walther M., Pietzsch J., Bergmann R., Pietzsch H.-J., Weichsel J., Pexa A., Dieterich P., Wunderlich G., Binas B., Kropp J., Deussen A. // *Nucl. Med. Biol.* 2009. Vol. 36, N 7. P. 833–843.
- Mirtschink P., Stehr S.N., Walther M., Pietzsch J., Bergmann R., Pietzsch H.-J., Weichsel J., Pexa A., Dieterich P., Wunderlich G., Binas B., Kropp J., Deussen A. // *Nucl. Med. Biol.* 2009. Vol. 36, N 7. P. 845–852.
- Jung C.M., Kraus W., Leibnitz P., Pietzsch H.-J., Kropp J., Spies H. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002. Vol. 2002, N 5. P. 1219–1225.
- Lee B.C., Kim D.H., Lee J.H., Sung H.J., Choe Y.S., Chi D.Y., Lee K.-H., Choi Y., Kim B.-T. // *Bioconjugate Chem.* 2007. Vol. 18, N 4. P. 1332–1337.
- Tsotakos T.C., Papadopoulos A., Pelecanou M., Papadopoulos M., Pirmettis I. // *Nucl. Med. Biol.* 2010. Vol. 37, N 6. P. 683.
- Zeng H., Zhang H., Wu X., Chao F., Yu G., Zhang L., Jiang H., Liu H., Hou H., Zhan H., Zhang H., Tian M. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2013. Vol. 56, N 1. P. 1–5.
- Lee B.C., Kim D.H., Lee I., Choe Y.S., Chi D.Y., Lee K.-H., Choi Y., Kim B.-T. // *J. Med. Chem.* 2008. Vol. 51, N 12. P. 3630–3634.
- Mathur A., Mallia M.B., Sarma H.D., Banerjee S., Venkatesh M. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2010. Vol. 53, N 9. P. 580–585.
- Chu T., Zhang Y., Liu X., Wang Y., Hu S., Wang X. // *Appl. Radiat. Isot.* 2004. Vol. 60, N 6. P. 845–850.
- Jones G.S., Elmaleh D.R., Strauss H.W., Fischman A.J. // *Nucl. Med. Biol.* 1994. Vol. 21, N 1. P. 117–123.
- Mach R.H., Kung H.F., Jungwiwattanaporn P., Guo Y.Z. // *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part B: Nucl. Med. Biol.* 1991. Vol. 18, N 2. P. 215–226.
- Sidorenko G.V., Miroslavov A.E., Tyupina M.Yu. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. Vol. 476. Article 214911.
- Тюпина М.Ю., Мировославов А.Е., Сидоренко Г.В., Гуржий В.В., Сахоненкова А.П. // *ЖОХ.* 2022. Т. 92, № 1. С. 110–120.
- Мировославов А.Е., Сахоненкова А.П., Тюпина М.Ю., Сидоренко Г.В. // *ЖОХ.* 2023. Т. 93, № 2. С. 273–278.
- Miroslavov A.E., Lumpov A.A., Sidorenko G.V., Levitskaya E.M., Gorshkov N.I., Suglobov D.N., Alberto R., Braband H., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V.,

- Tananaev I.G.* // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693, N 1. P. 4–10.
23. *Филянин А.Т.* Создание экстракционных центробежных полупротивоточных генераторов для производства радионуклидов медицинского назначения: Автореф. дис. ... к.т.н. М.: ИФХЭ РАН, 2004.
24. *Alberto R., Schibli R., Egli A., Schubiger A.P., Abram U., Kaden T.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120, N 31. P. 7987–7988.
25. *Alberto R., Ortner K., Wheatley N., Schibli R., Schubiger A.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, N 13. P. 3135–3136.
26. *Hassanzadeh L., Erfani M., Sadat Ebrahimi S.E.* // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2012. Vol. 55, N 10. P. 371–376.
27. *Mastrostamatis S.G., Papadopoulos M.S., Pirmettis I.C., Paschali E., Varvarigou A.D., Stassinopoulou C.I., Raptopoulou C.P., Terzis A., Chiotellis E.* // *J. Med. Chem.* 1994. Vol. 37, N 20. P. 3212–3218.
28. *Zhang J., Yu Q., Huo J., Pang Y., Yang S., He Y., Tang T., Yang C., Wang X.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010. Vol. 283, N 2. P. 481–485.
29. *Sidorenko G.V., Miroslavov A.E., Tyupina M.Yu., Gurzhiy V.V., Sakhonenkova A.P., Lumpov A.A.* // *Inorg. Chem.* 2023. Vol. 62, N 38. P. 15593–15604.

«2+1_B» Tricarbonyl Complexes of Technetium-99^m and Rhenium with N,N'-Bidentate Ligands and Methyl 2-(Decylthio)-6-isocyanohehexanoate

A. E. Miroslavov^{a,b,c,*}, V. V. Kuz'min^d, A. P. Sakhonenkova^{a,b,c}, M. Yu. Tyupina^{a,c}, G. V. Sidorenko^{a,c,**}, A. R. Kochergina^{a,c}, and V. A. Polukeev^d

^a *Khlopin Radium Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

^b *St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

^c *Ozersk Institute of Technology, Branch of National Research Nuclear University MEPhI, Ozersk, Chelyabinsk oblast, 456783 Russia*

^d *AO Vekton, St. Petersburg, 192019 Russia*

*e-mail: *amiroslav@mail.ru, **gevasid@mail.ru*

Received October 4, 2023; revised November 14, 2023; accepted November 16, 2023

«2+1_B» tricarbonyl complexes of the general formula [M(CO)₃(N[^]N)CN(CH₂)₄CH(COOMe)SC₁₀H₂₁][ClO₄], where M = ^{99m}Tc or Re, N[^]N = 2,2'-bipyridine (bipy) or 1,10-phenanthroline (phen), were prepared by the reaction of [M(CO)₃(N[^]N)(MeOH)]ClO₄ with methyl 2-(decylthio)-6-isocyanohehexanoate in methanol. The rhenium complexes were isolated and characterized by ¹H NMR and IR spectroscopy. The formation of technetium-99^m complexes was confirmed by HPLC. The lipophilicity of the technetium complexes was measured.

Keywords: technetium, rhenium, tricarbonyl complexes, bipyridine, phenanthroline, methyl 2-(decylthio)-6-isocyanohehexanoate, lipophilicity

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ МОДУЛЬ СИНТЕЗА L-[¹¹C-МЕТИЛ]МЕТИОНИНА: ДИЗАЙН, ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПЭТ

© 2023 г. О. Ф. Кузнецова, В. В. Орловская, Д. Д. Ваулина,
В. Ю. Оболенцев, А. С. Демьянов, Р. Н. Красикова*

*Институт мозга человека им. Н.П. Бехтеревой РАН,
197022, Санкт-Петербург, ул. Академика Павлова, д. 12а
e-mail: raisa@ihb.spb.ru

Поступила в редакцию 14.07.2023, после доработки 14.07.2023, принята к публикации 27.08.2023

Разработан автоматизированный модуль синтеза L-[¹¹C-метил]метионина – широко известного ПЭТ радиотрейсера для визуализации опухолей мозга. Модуль отвечает современным требованиям производства радиофармпрепаратов и радиационной безопасности. Благодаря оригинальной программе, созданной в среде программирования Delphi, модуль удобен для управления синтезом (user-friendly) и эксплуатации. Сервис модуля может поддерживаться собственными силами при минимальных временных и финансовых затратах. Модуль обеспечивает получение L-[¹¹C-метил]метионина с высокой химической, радиохимической и энантиомерной чистотой и радиохимическим выходом 30% (от активности [¹¹C]CO₂, без поправки на распад).

Ключевые слова: позитронная эмиссионная томография, углерод-11, радиофармпрепараты, L-[¹¹C-метил]метионин, автоматизированный модуль.

DOI: 10.31857/S0033831123060096, **EDN:** NYUHSL

ВВЕДЕНИЕ

Позитронная эмиссионная томография, совмещенная с компьютерной томографией (ПЭТ/КТ), с использованием меченых аминокислот в качестве радиофармпрепаратов (РФП) является высокоэффективной технологией прижизненного изучения и диагностики опухолей ЦНС, характеризующихся активацией транспорта и метаболизма аминокислот [1]. В клинической диагностике церебральных опухолей наибольшее применение получил L-[¹¹C-метил]метионин ([¹¹C]МЕТ), накопление которого в клетках опухоли обусловлено увеличением концентрации транспортеров LAT1. В отличие от широко распространенного радиотрейсера гликолиза [¹⁸F]ФДГ, [¹¹C]МЕТ практически не накапливается серым веществом мозга и позволяет получать высококонтрастные изображения опухоли, а также визуализировать опухоли с низкой скоростью гли-

колиза. В ИМЧ РАН имеется более чем 30-летний опыт ПЭТ исследований с [¹¹C]МЕТ для оценки распространенности и степени злокачественности церебральных опухолей, при планировании лучевой терапии или хирургического вмешательства, дифференциации рецидива опухоли и лучевого некроза и др. [2, 3]. Вместе с тем, несмотря на высокую диагностическую ценность, применение [¹¹C]МЕТ в ПЭТ исследованиях имеет ряд ограничений. Это обусловлено как малым периодом полураспада изотопа (20,4 мин), так и сложностью автоматизации синтеза с углеродом-11, получаемым в газообразной форме – [¹¹C]CO₂ или [¹¹C]CH₄ – при облучении газовой мишени циклотрона. Основным методом синтеза [¹¹C]МЕТ, предложенным в 1976 г. [4], является реакция S-метилирования соли тиолактона L-гомоцистеина, в которой метилирующим агентом является [¹¹C]CH₃I. Последний получали так называемым «мокрым» методом [4],

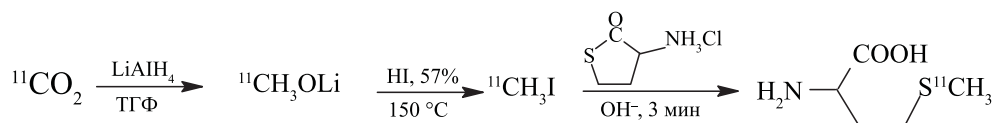


Схема 1. Синтез $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ исходя из получения $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ «мокрым» методом.

основанным на реакции восстановления $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ литийалюминийгидридом (LiAlH_4) с последующей конверсией образовавшегося промежуточного продукта ($[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{OLi}$) в $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{OH}$ и далее в $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ при нагревании с HI (57% водный раствор) (схема 1). В последние годы большое распространение получил газофазный метод, где $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ получают путем свободнорадикального иодирования $[^{11}\text{C}]\text{CH}_4$ (получаемого из $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ или непосредственно в мишени циклотрона) парами иода при повышенных температурах [5, 6]. Для увеличения радиохимического выхода процесс иодирования проводят в режиме циркуляции. Метод циркуляции, защищенный патентом GE Health Care [7], используется в наиболее распространенных коммерчески доступных автоматизированных модулях для ^{11}C -метилирования, таких как GE TRACERlab FX C Pro и Tracerlab FX 2C. Особенности автоматизации газофазного метода и различные модули синтеза подробно рассмотрены в обзоре [8]. По сравнению с «мокрым» методом газофазный метод обеспечивает более высокую мольную активность радиотрейсеров, что является обязательным условием для рецепторных ПЭТ исследований мозга, однако он является технически и аппаратно более сложным. В свою очередь «мокрый» метод позволяет использовать стартовые активности $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ более 3 Ки (111 ГБк), что вдвое больше активности $[^{11}\text{C}]\text{CH}_4$ в «метановой» мишени при газофазном методе [9]. В целом «мокрый» метод является менее затратным и более подходящим для получения радиотрейсеров метаболизма, таких как $[^{11}\text{C}]\text{MET}$, *N*-метил- ^{11}C -холин, 1- $[^{11}\text{C}]\text{ацетат}$ [10] и других, где не требуется высокая мольная активность [1]. Вместе с тем, в отличие от газофазного метода, использование в «мокро» методе чувствительных к влаге воздуха и агрессивных реагентов [4] осложняет задачу автоматизации. Практически единственным коммерчески доступным модулем на основе «мокро» метода является C-11 Pro2 (iPHASE, Австралия) [11], не получивший пока широкого распространения; в ряде работ для этой цели адаптированы модульные (Eckert Ziegler, Германия) [10] или кассетные

(Scintomics CRP, Германия) [12] платформы для автоматизации.

«Мокрый» метод получения $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ применяется в ИМЧ РАН с 1990-х гг., начиная с роботизированного варианта [13] и далее получения радиотрейсера в модуле синтеза собственной разработки [14]. В последнем случае успешно использована on-line методика проведения как самой реакции ^{11}C -метилирования, так и очистки $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ на одноразовых картриджах, предложенная в работе [15].

Разработанный ранее модуль синтеза [14] позволяет получать $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ с радиохимической чистотой более 99% и высокой энантиомерной чистотой ($93.7 \pm 0.5\%$). Радиохимический выход составляет 25% (от активности $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$, без поправки на распад), что достаточно для обеспечения ПЭТ исследований в ИМЧ РАН (более 2000 пациентов в год). Модуль был создан на платформе автоматизированной системы синтеза Scintomics Hotbox I, Германия, снятой в настоящее время с производства и обслуживания. Для управления электронно-управляемыми вентилями (Bürkert, Германия), обеспечивающими перенос жидких и газообразных реагентов по тефлоновым линиям, использована программа VARIOSWITCH³²⁺. Автоматическая промывка линий осуществлялась с помощью прецизионного шприцевого насоса и программы VARIODISP8. Вместе с тем многие операции синтеза проводились в дистанционно-управляемом режиме. Так, скорость потока газа регулировалась вручную внешним регулятором потока (Supelco, США), равно как и температура реакторов, управление подъемным устройством и др. Необходимость постоянного контроля параметров в процессе синтеза, особенно ручного регулирования скорости потока на разных этапах, снижает надежность процесса и не удовлетворяет современным требованиям синтеза РФП (Quality Assurance). Задачей данной работы являлась разработка полностью автоматизированного модуля синтеза $[^{11}\text{C}]\text{MET}$, отвечающего современным требованиям, удобного в управлении (user-friendly) и эксплуатации, сервис которого мо-

жет поддерживаться собственными силами при минимальных временных и финансовых затратах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. Все перечисленные ниже коммерчески доступные растворители и реагенты – L-гомоцистеин тиолактон гидрохлорид (99%, Toronto Research Chemicals Inc., Canada), гидроксид натрия (99%, Merck, Германия), этанол (99%, Fluka, Швейцария), тетрагидрофуран (99%, без стабилизатора, Sigma–Aldrich, США), литий-алюмогидрид (95%, Sigma–Aldrich, США), иодистоводородную кислоту (57%, Sigma–Aldrich, США), дигидрофосфат натрия (PharmGrade, PanReac, Испания), моногидрофосфат натрия (PharmGrade, PanReac, Испания), ацетонитрил (сорт 0, Криохим, Россия), хлорную кислоту (70%, Sigma–Aldrich, США) – использовали без дополнительной очистки. Одноразовые обращенно-фазовые картриджи Sep-Pak tC18 и Sep-Pak C18 (Waters, США) активировали последовательной промывкой 4 мл EtOH и 10 мл H_2O ; для стерилизации использовали стерилизующие фильтры 0.22 μm (Millipore, США); сорбенты – аскарит (20–30 mesh, Sigma–Aldrich, США) и сикапент (Supelco, США) – помещали в одноразовые пластиковые колонки объемом 3 мл (Supelco, США).

Оборудование. Циклотрон GE PETtrace 4 (GE HealthCare, США); горячие камеры производства Comescer, Италия: BBST (класс C) и MANUELA (Shielded Laminar Flow Isolator, класс A); изотопный калибратор Curiementor-2 (PTW, Freiburg, Германия); жидкостной хроматограф Gilson (Великобритания), УФ детектор Gilson-116 и детектор радиоактивности Beckman-170; программное обеспечение хроматографа МультиХром (Амперсенд, Россия).

Компоненты модуля. Спиралевидная трубка из нержавеющей стали для улавливания $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ длиной 1.5 м; актуаторы LAS 3-1 (HIWIN, Тайвань); стеклянный шприц для промывки линий доставки реагентов (Hamilton, США), управляемый актуатором LAS 3-1; трубки PTFE 1/8 и 1/16 дюймов (GE HealthCare, США); соленоидные электромагнитные двух- и трехходовые вентили (24 V, Bürkert, Германия); регулятор расхода газа PPG-10 (Элточприбор, Россия); нагревательные блоки (Anatech, Швеция); термопары (Watlow, США); реакторы (Anatech,

Швеция); вентиль для ручного переключения между реакторами (Bola, Германия); вайлы с V-образным дном объемом 5 и 10 мл (Sigma-Aldrich, США); технический фен DAF 2200 (Daewoo, Южная Корея).

Управление модулем. Компьютер с операционной системой Windows XP (Samsung, Южная Корея); среда программирования Delphi (США); USB-платы 4751, 4711A, 4718 (Advantech, Тайвань).

Синтез $[^{11}\text{C}]\text{MET}$. В синтезе $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ использовали условия (количества и объемы реагентов), описанные в работе [14]. Углерод-11 ($T_{1/2} = 20.4$ мин) в химической форме $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ получали по ядерной реакции $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ при облучении смеси азота и кислорода (99/1 v/v) протонами 16.4 МэВ в газовой мишени (ток пучка 53 мкА, время облучения 30–40 мин); радиохимический синтез проводили в автоматизированном модуле, установленном в горячей камере BBST (рис. 1). $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ кристаллизовали при -196°C в погруженной в жидкий азот спиралевидной трубке и далее при нагревании этой «ловушки» феном до комнатной температуры переносили током азота (12 мл/мин) в реактор с раствором LiAlH_4 (0.1 М) в THF (0.15 мл). После удаления растворителя при 150°C в реактор добавляли 57%-ный водный раствор HI (0.7 мл), и образующийся $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ в течение 4 мин транспортировали током азота (8 мл/мин) на одноразовый картридж tC18 Plus с нанесенным непосредственно перед синтезом субстратом (60 мкл водного раствора гидрохлорида тиолактона гомоцистеина (40 мг/мл) и 140 мкл водно-этанольного (1 : 1) 0.7 М NaOH. Полученный в режиме on-line метилирования $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ элюировали 0.05 М раствором дигидрофосфата натрия (6 мл), и элюат пропускали через картридж C18 Plus и стерилизующий мембранный фильтр 0.22 мкм в стерильный флакон, заполненный 4 мл 0.07 М раствора моногидрофосфата натрия, что обеспечивало необходимую для внутривенного введения изотоничность и pH. Последнюю стадию (элюирование и стерилизацию) проводили в условиях класса А в горячей камере MANUELA. Конечный раствор барботировали через стерильный фильтр током азота для удаления следов непрореагировавшего $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$. Активность продукта измеряли на изотопном калибраторе Curiementor-2 (PTW Freiburg, Германия).

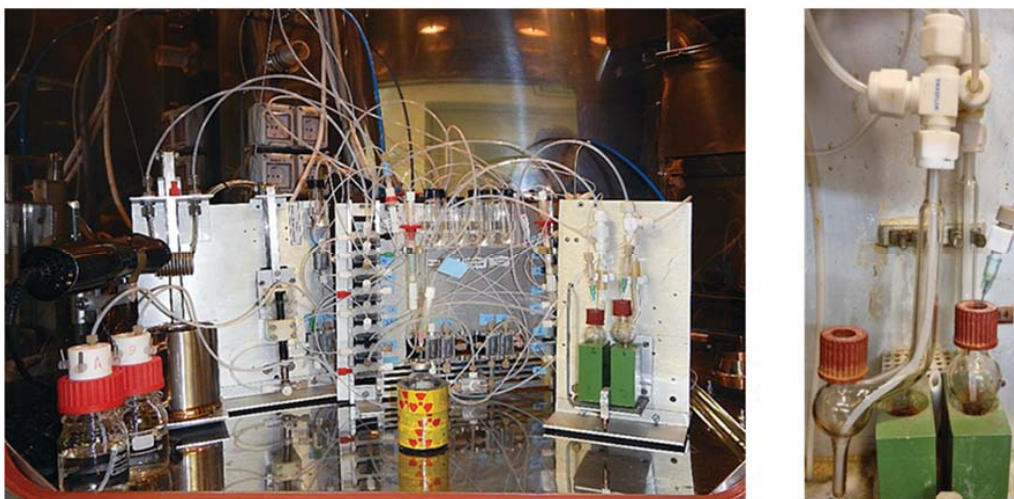


Рис. 1. Общий вид модуля (слева) и реактора (справа) для синтеза $[^{11}\text{C}]\text{MET}$.

ВЭЖХ анализ $[^{11}\text{C}]\text{MET}$. Радиохимическую, химическую и энантиомерную чистоту препарата определяли методом радиоВЭЖХ. Идентификацию осуществляли путем сопоставления времен удерживания $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ и нерадиоактивного D,L-MET с учетом времени прохождения пробы между детекторами (0.3 мин). Для определения радиохимической чистоты препарата использовали колонку Luna (SCX) (Phenomenex, США), 25×0.46 см, элюент – 0.01 М NaH_2PO_4 (рН 3.0) и MeCN (50/50 v/v), скорость потока 2.5 мл/мин. Времена удерживания составили для D,L-MET 5.6 ± 0.5 мин, для $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ – 5.9 ± 0.5 мин. Энантиомерную чистоту определяли методом хиральной ВЭЖХ, колонка Crownpak-CR (Daicel, Япония), 0.4×15 см, элюент – водный раствор HClO_4 (рН 2.0), скорость потока 0.8 мл/мин. Время удерживания L- $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ составляло 4.7 ± 0.5 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке автоматизированного модуля синтеза $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ мы базировались на предыдущих результатах ИМЧ РАН по синтезу $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ [14] и использовали те же параметры химических реакций (схема 1), количества и объемы реагентов, методики подготовки картриджей для твердофазной экстракции. Принципиально важным для автоматизации является использование on-line ^{11}C -метилирования и очистки $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ на двух последовательно соединенных одноразовых картриджах для твердофазной экстракции – пионерская технология, пред-

ложенная итальянскими учеными [15] и успешно адаптированная в ИМЧ РАН [14]. В сравнении с ^{11}C -метилированием в растворе [4, 13] on-line технология имеет целый ряд преимуществ: проведение метилирования при комнатной температуре без необходимости использования реакционного сосуда и нагревателя, быстрота реакций, использование легко заменяемых одноразовых картриджей и главное – простота автоматизации. Эти преимущества особенно важны, учитывая малый период полураспада углерода-11. Эффективность on-line методов зависит от скорости переноса как газообразных ($[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$) реагентов, так и буферных растворов на стадии очистки, а также времени каждой операции – параметров, контролируемых программой автоматизированного синтеза.

В соответствии со схемой 1 технология синтеза в автоматизированном модуле может быть разделена на 5 этапов (схема 2). Необходимость работы с высокорadioактивным короткоживущим изотопом в газообразной форме ($[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$, $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$) предъявляет особые требования к предотвращению потерь радиоактивности на каждой стадии процесса как для обеспечения радиационной безопасности персонала, так и для достижения высокого радиохимического выхода.

Аппаратное обеспечение (hardware)

Ввиду ограниченного объема горячих камер (hot cells) важным требованием к конструкции модуля

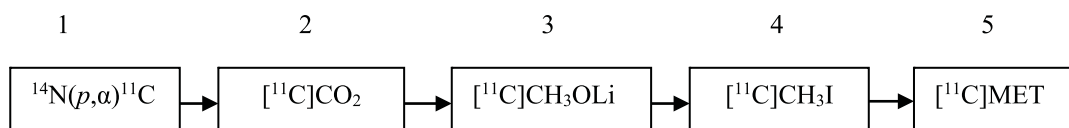


Схема 2. Ключевые этапы синтеза [¹¹C]MET: 1 – генерирование [¹¹C]CO₂ в газовой мишени циклотрона, 2 – транспортировка [¹¹C]CO₂ на вход модуля синтеза и его концентрирование при –196°С, 3 – восстановление [¹¹C]CO₂ в [¹¹C]CH₃OLi под действием LiAlH₄ при комнатной температуре с последующим испарением растворителя (THF) при нагревании, 4 – получение [¹¹C]CH₃I добавлением 57%-ного водного раствора HI, 5 – on-line ¹¹C-метилирование гидрохлорида тиолактона гомоцистеина с образованием [¹¹C]MET, очистка и получение инъекционной формы.

синтеза является компактность и удобство размещения. С учетом этого была предложена модульная концепция, где компоненты модуля размещены и закреплены на трех алюминиевых пластинах (платформах), как представлено на рис. 1. Модуль установлен в горячей камере BBST (Comeser, Италия) с внутренними размерами 700 × 600 × 580 мм. На первой пластине закреплена стальная спиралевидная ловушка для выделения [¹¹C]CO₂ из облученного мишенного газа и подъемное устройство с сосудом Дьюара для жидкого азота, движение которого обеспечивает линейный актуатор LAS 3-1 (ACT 1, рис. 2). Второй актуатор (ACT 2, рис. 2) предназначен для управления движением штока стеклянного шприца, используемого на стадии промывки линий растворителями. Рядом с ловушкой установлен фен

для быстрого нагревания ловушки на стадии размораживания и десорбции [¹¹C]CO₂ в токе азота.

На второй платформе закреплены 26 соленоидных электромагнитных двух- и трехходовых вентилях Bürkert (24 V), соединённых тефлоновыми трубками, а также стеклянные V-образные сосуды для растворителей, реагентов и буферных растворов. На третьей платформе расположены два нагревательных блока с помещенными в них реакторами для синтеза [¹¹C]CH₃I. Управление всеми компонентами модуля осуществляется управляющей программой, написанной в среде программирования Delphi.

Блок-схема автоматизированного модуля синтеза [¹¹C]MET приведена на рис. 2, где выделены три основных блока, соответствующие ключевым этапам получения [¹¹C]MET (схема 2), а также блок 4

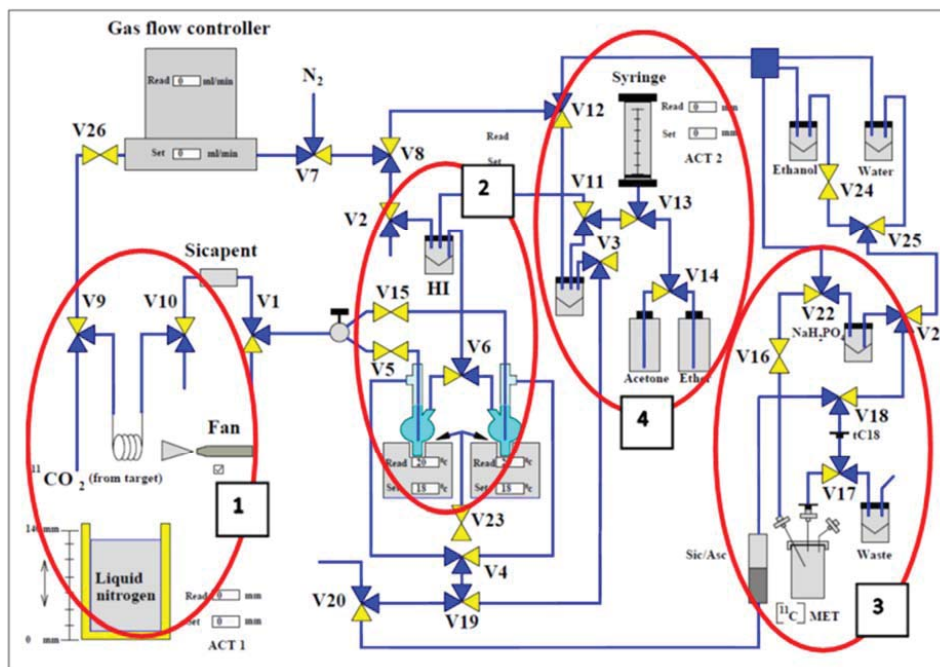


Рис. 2. Блок-схема автоматизированного модуля синтеза [¹¹C]MET.

Таблица 1. Управление основными этапами автоматизированного синтеза $[^{11}\text{C}]\text{MET}$

| Этап синтеза/процесс | Активация элементов модуля | Температура, °C | Скорость потока, мл/мин | Время, с |
|---|---|------------------------|---|----------|
| Блок 1 | | | | |
| Охлаждение ловушки перед выпуском $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ из мишени | Актуатор 1, вверх | Ловушка – –196°C | 0 | 20 |
| Доставка $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ из мишени и вымораживание в ловушке | V9–V10 | Ловушка – –196°C | Скорость потока определяется давлением в мишени | 380 |
| Извлечение ловушки из сосуда Дьюара с жидким азотом | Актуатор 1, вниз | Ловушка – комнатная | | |
| Транспортировка $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ в реактор 1 и барботирование через раствор LiAlH_4 в THF | V26–V10–V9–V1–V5–фен включен | – | 12 | 300 |
| Блок 2 | | | | |
| Удаление ТГФ | V26–V10–V9–V1–V5–фен включен | Реактор 1 – 150°C | 150 | 270 |
| Добавление HI в реактор 1, получение $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ | V7–V8–V2–V6 | Реактор 1 – 150°C | 150 | 6 |
| Блок 3 | | | | |
| On-line доставка $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ на картридж tC18; ^{11}C -метилирование | V26–V9–V10–V1–V5–V4– V19–V20–V18–V17 | Реактор 1 – 150°C | 8 | 250 |
| Элюирование $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ с картриджа tC18 0.05 M NaH_2PO_4 и далее через картридж C18 и стерильный фильтр в стерильный флакон* | V7–V8–V12–V22–V18–V17 | – | 150 | 120 |
| Барботирование раствора $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ азотом через стерилизующий фильтр* | V7–V8–V12–V22–V16 | – | 150 | 120 |

* Проводится в горячей камере MANUELA, класс А

для промывки тefлоновых линий перед синтезом и по его окончании. Все компоненты модуля интегрированы в единую программу и объединены общим интерфейсом для связи с управляющим компьютером; алгоритм процесса приведен в табл. 1.

Блок 1 выполняет функцию выделения радионуклида $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ из облученного мишенного газа путем кристаллизации в спиралевидной ловушке, погруженной в жидкий азот. Критичным на этой стадии является достаточно высокое (9 бар) давление газа в мишени после облучения. Установленный в линии доставки из мишени регулятор потока газа позволяет снизить скорость потока, обеспечивая

тем самым более высокую эффективность вымораживания $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ в ловушке. Для более полного извлечения радиоактивности из мишени этот процесс повторяется дважды. По нашим оценкам, проскок $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ в этих условиях составляет 15–20%. После извлечения ловушки из сосуда Дьюара она выдерживается до комнатной температуры и по истечении 142 с нагревается феном; высвобождающийся при этом радиоактивный газ в токе азота поступает в блок 2 (рис. 2) в один из двух реакторов при барботировании через раствор LiAlH_4 в ТГФ (0.15 мл). Ввиду малого объема раствора скорость потока на этой стадии является критичной и поддерживается

на уровне 12 мл/мин. Другим важнейшим фактором является высокая чувствительность LiAlH_4 к влаге воздуха, поэтому в линии доставки $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ между V10 и V1 установлена одноразовая пластиковая колонка, заполненная осушителем сикапентом (пентоксид фосфора с индикатором влажности), которая заменяется по мере необходимости.

Блок 2 – реакционный блок, обеспечивающий протекание основных стадий синтеза ^{11}C -метилирующего агента: восстановление $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ до ^{11}C -метоксида лития и далее, после добавления 57% HI, последовательное образование $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{OH}$ и $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ (схема 1). Конструкция реактора (рис. 1, справа), разработанного фирмой Anatech для роботизированного синтеза $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ [13], заслуживает особого рассмотрения. Он представляет собой шарообразный двугорлый стеклянный сосуд с пальцеобразным отростком в нижней части диаметром 6 мм и длиной 30 мм; размеры отростка совпадают с размерами отверстия нагревательного блока, благодаря чему достигается быстрый нагрев реакционной смеси. На резьбу GL14 более короткого горла реактора навинчивается крышка с отверстием и тефлоновой прокладкой (септой) для ввода реагентов с помощью иглы, соединенной с тефлоновой трубкой 1/16 дюйма. Второе (более длинное и узкое) горло снабжено тефлоновым тройником, позволяющим разделить линию доступа в реактор на два направления. К верхнему и боковому входам тройника подведены тефлоновые трубки 1/8 дюйма, одна из которых, опущенная до дна реактора, предназначена для доставки $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ в токе азота. Поскольку отросток реактора вмещает практически весь объем раствора LiAlH_4 в ТГФ (0.15 мл), достигается барботирование газа через весь столб жидкости и при тщательном контроле потока (12 мл/мин) – эффективное улавливание $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ в малом объеме растворителя. Боковой отвод тройника служит для отгонки образующегося $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$, а также отведения паров ТГФ при его испарении.

Следующий этап включает полное удаление растворителя при 150°C и добавление в реакционный сосуд 57%-ного водного раствора HI. Образующийся при этой же температуре $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ переносится через боковой отвод тройника током газа 8 мл/мин и поступает в Блок 3 на картридж tC18 Sep-Pak для получения $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ реакцией on-line ^{11}C -метилирования.

Для удаления непрореагировавшего $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ в линии транспортировки $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ установлена одноразовая пластиковая колонка, заполненная сикапентом и аскаритом (ascarite – гидроксид натрия со стабилизатором). Нанесение субстрата (водно-этанольный раствор гидрохлорида тиолактона гомоцистеина и гидроксида натрия) на tC18 Sep-Pak и установка картриджа в модуль проводятся перед окончанием облучения. Как было показано, скорость потока 8 мл/мин является оптимальной для on-line ^{11}C -метилирования. По окончании метилирования полученный $[^{11}\text{C}]\text{MET}$ элюируют с Sep-Pak tC18 6 мл 0.05 М раствора NaH_2PO_4 , и полученный элюат пропускают через картридж Sep-Pak C18 и установленный «в линию» стерильный фильтр 0.22 мкм для on-line стерилизации. Раствор собирают в стерильный флакон объемом 20 мл, заполненный 4 мл 0.07 М раствора Na_2HPO_4 и установленный в горячей камере MANUELA, класс стерильности А. Для удаления следов непрореагировавшего $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ полученный раствор барботируют током азота через иглу и стерилизующий фильтр 0.22 мкм. Общий объем готового для инъекций раствора, pH и изотоничность которого удовлетворяют требованиям РФ Фармакопеи, составляет 10 мл.

Блок 4 предназначен для промывки модуля; для этой цели разработана отдельная программа, состоящая из трех подпрограмм и запускаемая непосредственно перед синтезом и по его окончании. Промывка необходима для удаления агрессивных реагентов (HI) и обеспечения сухости соединительных тефлоновых линий и реактора ввиду чувствительности LiAlH_4 к влаге воздуха. Промывку проводят последовательно ацетоном и диэтиловым эфиром, при этом реакторы нагревают до 80 и 50°C соответственно и продувают азотом. Для набора и выпуска растворителей используют стеклянный шприц, шток которого подсоединен к актуатору 2 (АСТ 2, рис. 2). Это техническое решение является простым и экономичным в отличие от ранее разработанного модуля синтеза [14], где на стадии промывки применялся дорогостоящий прецизионный шприцевой насос с восьмиходовым ротационным вентилем. Линии блока 3, где проводятся синтез, очистка и получение инъекционной формы $[^{11}\text{C}]\text{MET}$, промывают последовательно водой и этанолом; их подают в систему через сосуд, предназначенный для раствора NaH_2PO_4 (рис. 2). Процесс заканчивается про-

на плату USB-4711A – установить напряжение на выходе контакта A00 (допустим, 3 В). Это значит, что установленное значение потока составит $150 \times (3 \text{ В}) / (5 \text{ В}) = 90$ мл/мин. Далее программа считывает значение напряжения с контакта АЮ и преобразует его в измеряемый поток в мл/мин. Выход регулятора на стабильный режим работы (когда установленный поток равен измеряемому) составляет 1–2 с, что очень важно для выполнения синтеза с использованием радиоактивных форм углерода-11.

Элементам управления компонентами модуля – правым и левым реакторами, регулятором расхода газа, подъемным устройством для сосуда Дьюара, шприцем для промывки – соответствуют два параметра. Параметр Set задает нужное значение для данного элемента, тогда как Read отображает величину (статус) выбранного параметра в режиме реального времени.

Редактор (интерпретатор команд, рис. 3) позволяет писать необходимые программы синтеза и промывки модуля, сохранять их, открывать и запускать их выполнение. Редактор написан на основе стандартного компонента Delphi TDBGrid и органически встроены в основную программу. В графу Element вводят имя элемента модуля (V1-V26 – клапаны; L/R-левый/правый реактор; АСТ1 – подъемное устройство для сосуда Дьюара; АСТ2 – шприц). В графу Time вводят время (мин), через которое после выполнения предыдущей команды будет выполнена следующая команда. В графу State вводят необходимое действие (ON или OFF для клапанов или для теплового фена, для других элементов модуля устанавливается нужное численное значение). Команда Stop, которая пишется только в столбце Element, приостанавливает выполнение последующих команд редактора на неопределенное время. Продолжить выполнение команд может только оператор-радиохимик. Необходимость в этой команде связана с возможностью возникновения событий, критичных для синтеза, при которых нужно ручное вмешательство оператора, например, конец облучения мишени.

За время эксплуатации модуля он зарекомендовал себя как надежная автоматизированная система для наработки важнейшего РФП – $[^{11}\text{C}]$ МЕТ – в соответствии с потребностями ИМЧ РАН. Следует отметить, что модуль может быть легко адаптирован

для синтеза других РФП, например, *N*- $[^{11}\text{C}$ -метил]холина – радиотрейсера для визуализации опухолей мозга и рака предстательной железы.

Таким образом, разработан компактный автоматизированный модуль синтеза $[^{11}\text{C}]$ МЕТ, отвечающий современным требованиям производства и радиационной безопасности и обеспечивающий получение данного РФП с высокой химической, радиохимической и энантиомерной чистотой и радиохимическим выходом 30% (от активности $[^{11}\text{C}]$ СО₂, без поправки на распад) при времени синтеза 15 мин с момента окончания облучения. Это позволяет производить до 600 мКи (22.2 ГБк) инъекционной формы $[^{11}\text{C}]$ МЕТ за один синтез, что достаточно для ПЭТ исследований 7–8 пациентов при одновременной работе двух ПЭТ камер. Наличие двух реакторов и простота переключения между ними позволяет проводить поочередно два синтеза в день. Благодаря оригинальной программе, созданной в среде программирования Delphi, модуль удобен в управлении (user-friendly) и эксплуатации; сервис модуля поддерживается собственными силами при минимальных временных и финансовых затратах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории радиохимии Гомзиной Н.А., Федоровой О.С. и Варшавской А.А. за предложения по оптимизации процесса синтеза $[^{11}\text{C}]$ МЕТ в период эксплуатации модуля.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки, тема FMMW-2022-0006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Albert N.L., Weller M., Suchorska B., Galldiks N., Soffietti R., Kim M.M., la Fougère C., Pope W., Law I., Arbizu J., Chamberlain M.C., Vogelbaum M.,

- Ellingson B.M., Tonn J.C.* // *Neuro Oncol.* 2016. Vol. 18, N 9. P. 1199–1208.
2. *Скворцова Т.Ю., Бродская З.Л., Савинцева Ж.И., Гурчин А.Ф.* // *Лучевая диагностика и терапия.* 2014. Т. 5, № 2. С. 5–16.
 3. *Скворцова Т.Ю., Савинцева Ж.И., Захс Д.В., Тюрин Р.В., Гурчин А.Ф., Холявин А.И., Трофимова Т.Н.* // *Лучевая диагностика и терапия.* 2021. Т. 12, № 1. С. 49–58.
 4. *Comar D., Cartron J.-C., Maziere M., Marazano C.* // *Eur. J. Nucl. Med.* 1976. Vol. 1. P. 11–14.
 5. *Larsen P., Ulin J., Dahlström K., Jensen M.* // *Appl. Radiat. Isot.* 1997. Vol. 48. P. 153–157.
 6. *Link J.M., Krohn K.A., Clark J.C.* // *Nucl. Med. Biol.* 1997. Vol. 24. P. 93–97.
 7. *Larsen P., Orbe M., Dahlström, K., Ulin J.* US Patent 6008421. December 28, 1999.
 8. *Mock B.* // *Curr. Org. Chem.* 2013. Vol. 2013, N 17. P. 2119–2126.
 9. *Andersson J., Truong P., Halldin C.* // *Appl. Radiat. Isot.* 2009. Vol. 67. P. 106–110.
 10. *Boschi S., Lodi F., Cicoria G., Raul Ledesma J., Knopp R., Rizzello A., Di Pierro D., Trespidi S., Marengo M.* // *Appl. Radiat. Isot.* 2009. Vol. 67, N 10. P. 1869–1873.
 11. *Lee J. A.* // *Bull. Kor. Chem. Soc.* 2020. Vol. 41, N 8. P. 799–804.
 12. *Jolly D., Hopewell R., Kovacevic M., Li Q.Y., Soucy J.P., Kostikov A.* // *Appl. Radiat. Isot.* 2017. Vol. 121. P. 76–81.
 13. *Корсаков М.В., Красикова Р.Н., Соловьев Д.В.* // *Радиохимия.* 1994. Т. 36. С. 272–274.
 14. *Гомзина Н.А., Кузнецова О.Ф.* // *Биоорг. химия.* 2011. Т. 37, № 2. С. 216–222.
 15. *Pascali C., Bogni A., Iwata R., Decise D., Crippa F., Bombardieri E.* // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 1999. Vol. 42. P. 715–724.

Automated Synthesis Module for L-[¹¹C-Methyl]methionine: Design, Performance, and Efficiency in PET

O. F. Kuznetsova, V. V. Orlovskaya, D. D. Vaulina,
V. Yu. Obolentsev, A. S. Demyanov, and R. N. Krasikova*

Bechtereva Institute of the Human Brain, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 197022 Russia
*e-mail: raisa@ihb.spb.ru

Received July 14, 2023; revised July 14, 2023; accepted August 27, 2023

An automated module for the synthesis of L-[¹¹C-methyl]methionine, a well-known PET radiotracer for brain tumor imaging, has been designed. The module meets modern requirements for the production of radiopharmaceuticals and radiation safety; thanks to the original program created in the Delphi programming environment, module is convenient for the synthesis control (user-friendly) and operation; the service can be maintained on its own with minimal time and financial costs. The module ensures the production of L-[¹¹C-methyl]methionine with high chemical, radiochemical and enantiomeric purity and a radiochemical yield of 30% (based on [¹¹C]CO₂ activity, not decay corrected).

Keywords: positron emission tomography, carbon-11, radiopharmaceuticals, L-[¹¹C-methyl]methionine, automated synthesis module

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЧЕННОГО ТРИТИЕМ ВАНКОМИЦИНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО АДСОРБЦИИ НА НАНОАЛМАЗАХ

© 2023 г. Т. Шэнь, М. Г. Чернышева*, Г. А. Бадун

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

**e-mail: chernyshevamg@my.msu.ru*

Поступила в редакцию 16.08.2023, после доработки 16.11.2023, принята к публикации 17.11.2023

Разработан способ получения меченого тритием ванкомицина с помощью метода термической активации и определено влияние массы мишени на общую и удельную активность соединения. С помощью [^3H]ванкомицина определены равновесная адсорбция ванкомицина на наноалмазах детонационного синтеза и количество прочно связанного ванкомицина, не удаляемого после промывки сорбента водой. Найдено, что при адсорбции из водного раствора ванкомицин прочно связывается с наноалмазами и не удаляется при промывке. Использование 0.028 М фосфатного буфера (рН 6.7 и 2.7) увеличивало равновесную адсорбцию ванкомицина примерно в полтора раза, однако после отмывки водой содержание ванкомицина в составе адсорбционного комплекса с наноалмазами существенно снижалось. Такое поведение ванкомицина связано с влиянием фосфат-ионов, которые способствуют адсорбции ванкомицина, однако удаляются при промывке водой. Компьютерное моделирование позволило сделать предположение, что для получения прочного адсорбционного комплекса ванкомицина с наноалмазом требуется образование множественных водородных связей.

Ключевые слова: меченные тритием соединения, метод термической активации трития, ванкомицин, адсорбция, наноалмазы.

DOI: 10.31857/S0033831123060102, **EDN:** NVXSVC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно разрабатываются материалы, которые могут быть использованы для доставки и/или как носители лекарственных средств. Среди таких материалов особое место занимают наночастицы, способные адсорбировать и удерживать на своей поверхности лекарственное вещество, при этом быть инертными по отношению к организму. Под описанные характеристики подходят детонационные наноалмазы – частицы алмаза, которые получают в результате взрыва в закрытом объеме взрывчатых веществ [1–4]. На поверхности образующихся алмазных частиц находятся разнообразные функциональные группы, состав которых определяется составом взрывной смеси, а также способом выделения наноалмазов из алмазосодержащей шихты. Детонационные наноалмазы являются малотоксичным биосовместимым материалом с достаточно большой поверхностью (около $250 \text{ м}^2/\text{г}$), функциональные группы на которой способствуют связы-

ванию биологически активных молекул, включая лекарственные вещества.

В настоящее время публикуется большое количество обзоров и экспериментальных работ, показывающих потенциально возможное применение детонационных наноалмазов в качестве платформы для доставки лекарственных средств [2, 5–10]. В таких исследованиях важно определять количество лекарственного средства в составе композита. Связывание вещества с поверхностью наноалмаза можно найти из изменения его концентрации в растворе, что не всегда возможно. Еще труднее определить количество вещества, прочно связанного с сорбентом, после его отмывки. В этой связи меченные тритием соединения являются удобным инструментом для исследования адсорбции на твердой поверхности, включая наноалмазы детонационного синтеза [11–14]. Помимо определения радиоактивности раствора можно измерять и радиоактивность композита наноалмаз– ^3H вещество после его осаждения.

Пример потенциального использования наноалмазов как платформы для лекарственных средств –

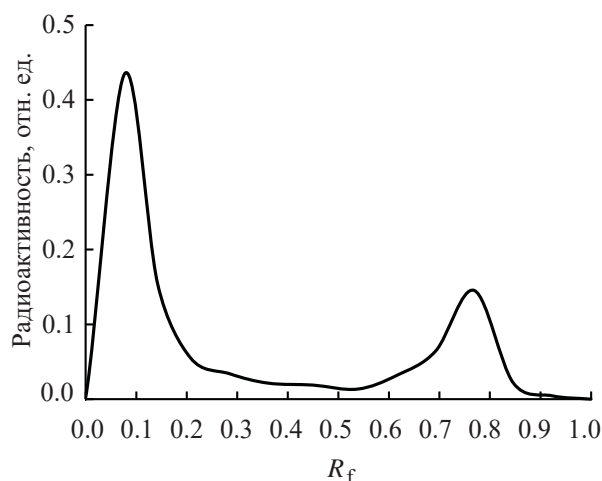


Рис. 1. Распределение радиоактивности по хроматографической пластинке при анализе меченного тритием ванкомицина в системе бутанол–уксусная кислота–вода (3 : 1 : 1). R_f ванкомицина 0.08.

лечение онкологических заболеваний, и на первом месте здесь доксорубин, доза которого существенно снижается при использовании композита с нанодиамазами [5, 15–18]. Другим способом применения нанодиамазов в медицине является включение их в покрытия материалов, используемых для изготовления протезов, в том числе биологических протезов сердечного клапана [19, 20]. В этом случае критически важно антибактериальное действие покрытия, которое снижает риск осложнений в постоперационный период. Ранее мы показывали, что на поверхности нанодиамазов можно адсорбировать вещества, проявляющие антибактериальные свойства, однако механизм сорбции должен быть таков, чтобы образующийся комплекс сохранил антимикробные действия [21]. Было показано, что основным механизмом адсорбции на нанодиамазах является электростатическое взаимодействие сорбент–сорбат с участием связанных с поверхностью нанодиамазов молекул воды. Также необходимо учитывать наличие функциональных заряженных групп на поверхности, что приводит к широкому распределению наночастиц по величине электрокинетического потенциала в водных суспензиях [22, 23].

В данной работе с помощью метода радиоактивных индикаторов исследована адсорбция ванкомицина – антибиотика из группы трициклических гликопептидов, который проявляет активность в отношении грамположительных микроорганизмов, включая золотистый стафилококк – наиболее распространенный возбудитель заболеваний в по-

стоперационный период [24, 25]. Для получения [^3H]ванкомицина впервые использовали метод термической активации. Меченный тритием препарат позволил определить количество ванкомицина, который прочно связывается с поверхностью нанодиамазов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Введение тритиевой метки в ванкомицин. В работе использовали ванкомицин (Sigma–Aldrich). Для приготовления растворов использовали воду, очищенную с помощью системы Milli-Q, MilliPore. На стенки стеклянного реакционного сосуда равномерно наносили 0.6 мл водного раствора ванкомицина с концентрацией 0.083, 0.167, 0.333 и 0.633 г/л и удаляли растворитель лиофилизацией. Реакционный сосуд с мишенью присоединяли к специальной вакуумной установке для работы с газообразным тритием и вакуумировали до остаточного давления 0.01 Па. Стенки реакционного сосуда охлаждали жидким азотом и заполняли систему протий–третиевой смесью. При достижении давления 0.5 Па вольфрамовую спираль, расположенную в центре реакционного сосуда, нагревали электрическим током в течение 10 с до 1820 К. После этого откачивали остаточный газ, размораживали реакционный сосуд и отсоединяли его от установки. Провели 2 серии экспериментов, в которых содержание трития в смеси изотопов водорода составляло 40 и 50%. При нормировании на процентное содержание трития в газе были получены близкие результаты.

Ванкомицин смывали со стенок реакционного сосуда водой двумя порциями по 2 мл, выдерживали раствор 1 сут при 4°C, после чего упаривали досуха с помощью роторного испарителя и снова растворяли ванкомицин в воде. Достаточно было двух процедур для полного удаления трития из лабильных положений молекулы. Затем проводили анализ с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках TLC Plates, Silica Gel on Aluminium, 20 X (Aldrich) в системе бутанол–уксусная кислота–вода, соотношение компонентов 3 : 1 : 1 по объему. Положение ванкомицина на пластинке определяли с помощью УФ лампы. Типичное распределение радиоактивности по хроматографической пластинке представлено на рис. 1.

Очистку препарата проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием оборудования Waters (Breeze): хроматографическая колонка Waters Nova-Pak C18 (150 × 3.9 мм), подвижная фаза 0.1%-ная трифто-

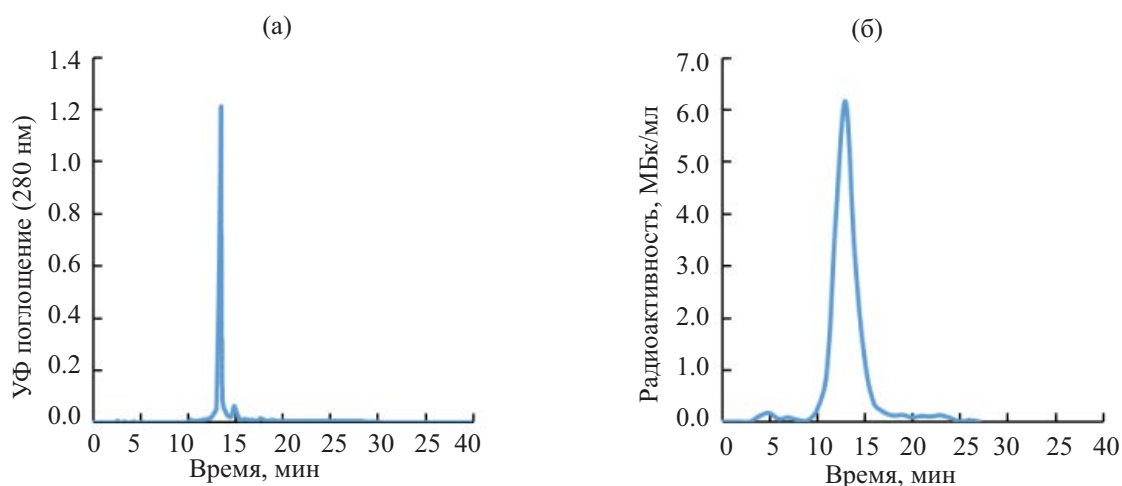


Рис. 2. ВЭЖХ меченного тритием ванкомицина: (а) УФ поглощение при 280 нм, (б) радиоактивность.

руксусная кислота (ТФУ)–0.1%-ная ТФУ в ацетонитриле (линейный градиент от 0 до 80% органической фазы в течение 20 мин, скорость потока 0.5 мл/мин), детектирование при 280 нм, время выхода ванкомицина 13.5 мин (рис. 2). Фракции, содержащие ванкомицин, объединяли, упаривали с помощью роторного испарителя и растворяли вещество в воде.

Для уточнения удельной радиоактивности полученного [³H]ванкомицина определяли концентрацию растворов с помощью спектрофотометрии. Предварительно получали калибровочную зависимость оптического поглощения при 280 нм от концентрации немеченого ванкомицина, которая была линейной в диапазоне от 13 до 67 мкмоль/л. Радиоактивность растворов на всех стадиях работы измеряли с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра RackBeta 1215 (LKB, Финляндия).

Для удобства представления данные по радиоактивности меченого ванкомицина пересчитаны на 100% содержания трития в исходной газовой смеси.

Адсорбция ванкомицина на наноалмазах.

Адсорбцию ванкомицина изучали на наноалмазах детонационного синтеза (PlasmaChem), которые суспензировали в воде с помощью ультразвуковой ванны Град (Россия). Согласно данным метода динамического рассеяния света, диаметр частиц в суспензии наноалмазов был около 100 нм.

Растворы [³H]ванкомицина смешивали с суспензией наноалмазов до конечного объема 1 мл таким образом, чтобы количество твердой фазы было 1 мг, а концентрацию ванкомицина варьировали от 0.025 до 1 мг/мл, удельная радиоактивность раствора составляла 74 кБк/мл. Эксперимент проводили в воде,

а также в 0.028 М фосфатном буфере при pH 6.7 и 2.7.

Суспензии инкубировали при 25°C в течение 3 сут, затем центрифугировали в течение 15 мин при 12100g и отбирали аликвоту раствора супернатанта (объем аликвоты V_1) в сцинтилляционную жидкость Gold Star (Triskem) для измерения радиоактивности с помощью жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Значение концентрации ванкомицина (c) и его адсорбцию (Γ_1) рассчитывали по уравнениям (1) и (2) соответственно.

$$c = \frac{I_1}{\varepsilon V_1 \cdot \alpha_{уд}}, \quad (1)$$

$$\Gamma_1 = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где I_1 – скорость счета β -излучения трития с эффективностью регистрации ε , $\alpha_{уд}$ – удельная радиоактивность ванкомицина, c_0 – начальная концентрация ванкомицина, V – объем суспензии, m – масса наноалмазов в суспензии.

Осадок наноалмазов декантировали, дважды промывали водой, затем ресуспензировали в воде и измеряли значение ζ -потенциала с помощью системы Zetasizer Nano (Malvern). Расчёт электрокинетического потенциала проводили с помощью программного обеспечения в комплекте прибора. После измерения наноалмазы центрифугировали при 12100g в течение 15 мин, отбирали раствор над осадком, осадок наноалмазов заливали сцинтилляционной жидкостью и измеряли радиоактивность. Значение оставшегося количества ванкомицина (Γ) рассчитывали по уравнению (3).

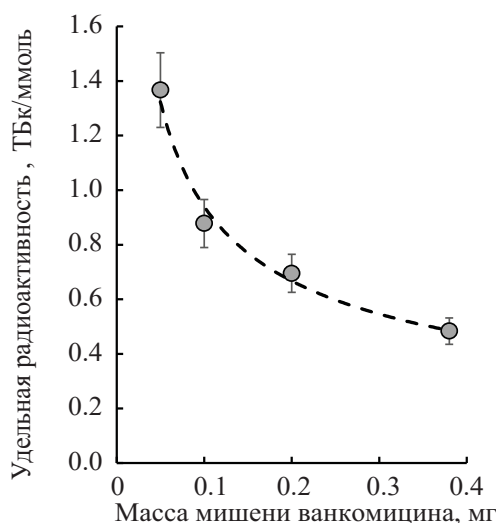


Рис. 3. Зависимость удельной радиоактивности [³H]ванкомицина от массы препарата, использованного для приготовления мишени.

$$\Gamma = \frac{I}{\varepsilon a_{\text{уд}} \cdot m}, \quad (3)$$

где I – скорость счета наноалмазов.

Анализ распределения форм ванкомицина при разных значениях pH. Потенциометрическое титрование ванкомицина проводили с помощью титратора 848 Titrino plus (Metrohm) гидроксидом натрия, концентрацию которого определяли по стандартному раствору хлорной кислоты. Титрование проводили в диапазоне pH от 2.7 до 11 добавкой раствора NaOH (0.0775 М) порциями по 30 мкл к 15 мл 0.2 ммоль/л раствора ванкомицина в 0.9%-ном хлориде натрия. Кривую титрования описывали с помощью программы SurTitor с использованием констант протонирования групп ванкомицина, приведенных в работе [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение меченого тритием ванкомицина.

Так как ванкомицин представляет собой циклический пептид, содержащий в своем составе также глюкозу и оксibenзойную кислоту, для введения трития методом термической активации использовали результаты оптимизации условий, отработанных на аминокислотах и сахарах [26–29]. Реакцию проводят при низком давлении газа, когда обеспечивается пролет «горячих» атомов трития от атомизатора до мишени, охлажденной до 77 К. При температуре атомизатора 1800–1850 К за 10 с достигается достаточно высокая радиоактивность меченого материнского соединения в тонком поверхностном

слое, а количество побочных продуктов минимально [30]. Применение таких условий к ванкомицину обеспечило эффективное использование трития: доля трития в лабильных положениях составила около 50%, а радиоактивность побочных продуктов реакции после удаления лабильной метки была в диапазоне от 34 до 55%.

Так как в этих условиях тритий включается преимущественно в поверхностный слой молекул, удельная радиоактивность меченого материнского соединения должна возрастать при уменьшении массы мишени. На величину общей и удельной радиоактивности меченого соединения влияет как химический состав соединения, так и плотность упаковки молекул в мишени [31]. Из серии экспериментов с мишенями разной массы (средняя толщина слоя вещества на стенках реакционного сосуда от 2.5 до 19 мг/м²) было найдено, что максимальная величина удельной активности [³H]ванкомицина в указанных условиях достигает 1.37 ТБк/ммоль и снижается до 0.48 ТБк/ммоль при увеличении массы мишени до 0.38 мг (рис. 3). Наибольшая величина удельной радиоактивности была получена при массе мишени 0.05 мг, при этом произошло уменьшение химического выхода [³H]ванкомицина до 48%, а доля радиоактивности в побочных продуктах возросла до 55%.

Предприняли попытку увеличить удельную активность препарата, используя сосуд с шероховатыми стенками, удельная поверхность которых примерно в 2 раза больше гладких. Однако в таком сосуде удельная активность [³H]ванкомицина при массе мишени 0.1 мг, наоборот снизилась с 0.88 (гладкие стенки) до 0.46 ТБк/ммоль (шероховатые стенки). Вероятно, это связано с тем, что межмолекулярные взаимодействия в ванкомицине предпочтительнее, чем взаимодействие ванкомицин–стекло. В результате молекулы ванкомицина не создают равномерную пленку на поверхности стекла при подготовке мишени, а образуют агрегаты. На шероховатых стенках сосуда такие агрегаты прежде всего заполняют «углубления», и доступная атомам трития поверхность вещества становится меньше, чем для гладких стенок. Для гладких стенок реактора уменьшение массы мишени ниже 0.05 мг при геометрической площади стенок 200 см² представляется также нецелесообразным, так как будет невозможно обеспечить равномерное покрытие поверхности сосуда веществом.

Если при использовании меченого ванкомицина не требуется предельно высокая удельная радиоактивность, то можно использовать мишень с массой

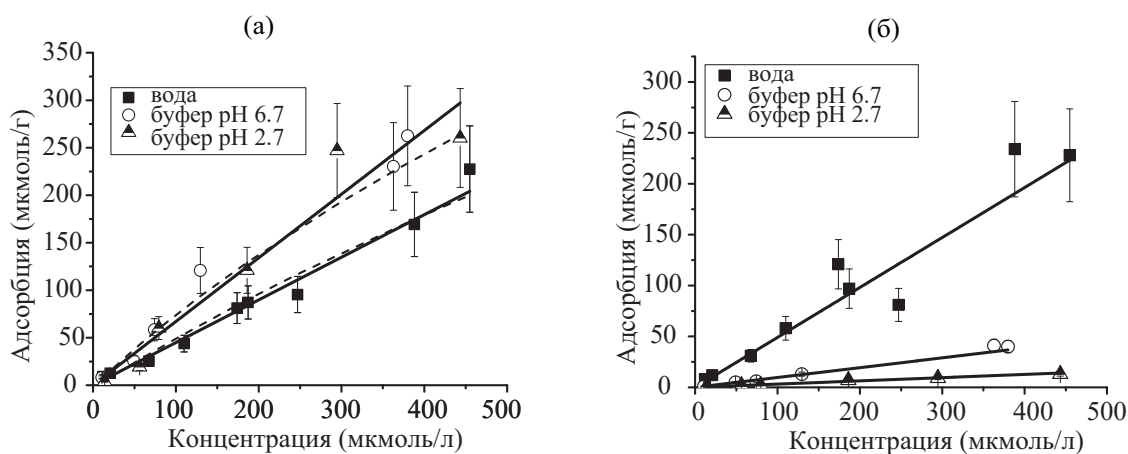


Рис. 4. Изотермы равновесной адсорбции ванкомицина на наноалмазах (а) и остаточного количества после отмывки водой (б). Адсорбцию ванкомицина проводили из воды и фосфатного буфера рН 6.7 и 2.7. Линиями показаны результаты расчета по модели Дубинина–Радушкевича (пунктир) и по линейной модели (сплошная линия) (см. текст).

от 0.2 до 0.4 мг, и тогда будет достигаться высокая общая активность препарата. При массе мишени 0.38 мг общая активность [^3H]ванкомицина составила 110 ГБк (3.0 мКи), а удельная радиоактивность – 0.48 ТБк/ммоль. При массе мишени 0.05 мг общая активность [^3H]ванкомицина уменьшилась до 23 ГБк (0.6 мКи), но была получена максимальная удельная радиоактивность 1.37 ТБк/ммоль, которая нужна для проведения ряда исследований, например, при радиолуминесцентной визуализации высвобождения лекарственного средства [32].

Адсорбция ванкомицина на наноалмазах. На рис. 4, а показана адсорбция ванкомицина на наноалмазах из воды и фосфатного буфера, которую определили по изменению концентрации раствора. На рис. 4, б представлены данные по зависимости количества ванкомицина, остающегося в составе комплекса с наноалмазами после промывки водой, от концентрации адсорбционного раствора перед отмывкой. Оказалось, что равновесная адсорбция ванкомицина при адсорбции из буфера при двух значениях рН была выше примерно в полтора раза, чем из воды. Однако адсорбция ванкомицина из воды была практически необратимой и не изменялась в процессе отмывки. В то же время при адсорбции из буферного раствора наблюдалось существенное уменьшение содержания ванкомицина при отмывке водой (рис. 4, б): для буфера рН 2.7 адсорбция снижалась в 22 раза, а для буфера рН 6.7 – в 7 раз.

Такое различие может быть связано с различием в механизмах адсорбции. Как равновесная изотерма, так и зависимость необратимой адсорбции от концентрации насыщающего раствора достаточно

хорошо описываются линейным уравнением, аналогичным уравнению Генри. Коэффициенты уравнения приведены в табл. 1. Кроме того, изотермы равновесной адсорбции описали с помощью модели Дубинина–Радушкевича (уравнения (4)–(6)).

$$\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} e^{-\beta \epsilon^2}, \quad (4)$$

$$E = (2\beta)^{-1/2}, \quad (5)$$

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/c). \quad (6)$$

Здесь $\Gamma_{\text{макс}}$ – значение максимальной адсорбции, β – константа в уравнении Дубинина–Радушкевича, связанная с энергией адсорбции согласно уравнению (5), ϵ – потенциал Поляни, отражающий изотермическую работу переноса моля вещества из раствора к поверхности сорбента, который рассчитывается по уравнению (6). Подбор параметров проводили методом наименьших квадратов. Значения параметров уравнения Дубинина–Радушкевича также приведены в табл. 1. Поскольку полученные значения свободной энергии (E) (уравнение (5)) ниже 8 кДж/моль, то можно предположить физический характер адсорбции ванкомицина на наноалмазах как из воды, так и из фосфатного буфера.

Для определения форм существования ванкомицина в воде при разных значениях рН провели его потенциометрическое титрование. Распределение форм ванкомицина показано на рис. 5. При расчете использовали константы протонирования шести групп в составе ванкомицина (одна карбоксильная, три фенольные, две аминогруппы), приведенные в работе [24]. Значения рК этих групп в составе молекулы ванкомицина указаны на рис. 5 слева.

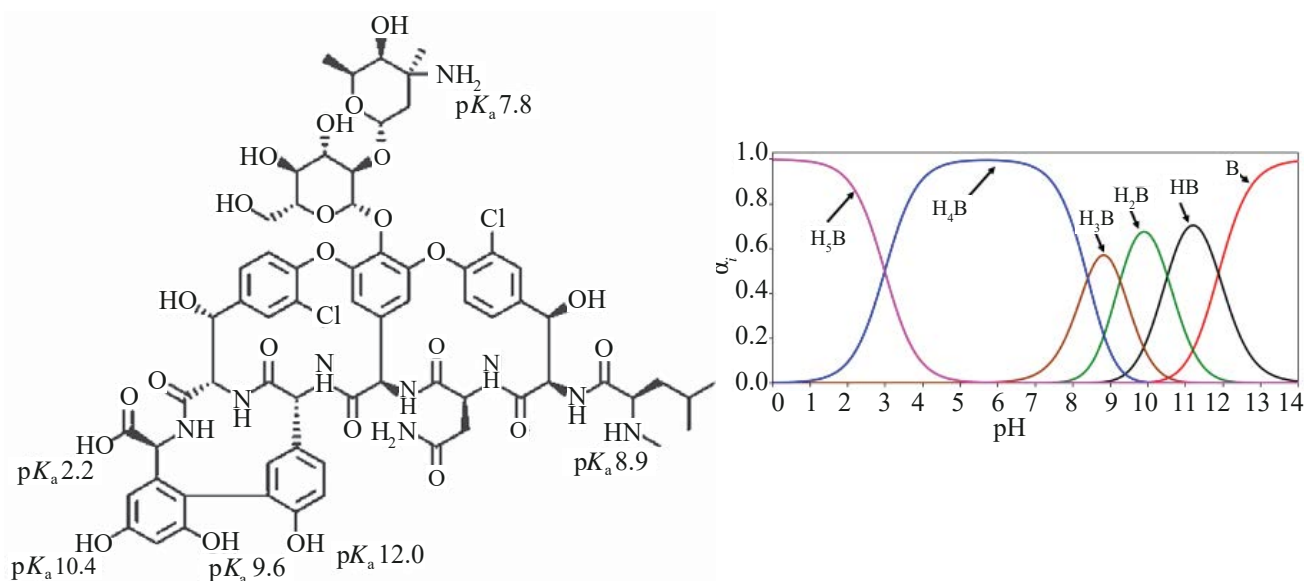


Рис. 5. Распределение форм ванкомицина при разных значениях pH.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что при исследуемых значениях pH у ванкомицина депротонирована карбоксильная группа, остальные группы не несут заряда.

Для наноалмазов и комплексов наноалмазов с ванкомицином определили электрокинетический потенциал. Для суспензии наноалмазов в воде при pH 6.5 электрокинетический потенциал составлял 25 мВ и не изменялся после адсорбции ванкомицина. Приготовление суспензии наноалмазов в фосфатном буфере приводило к снижению электрокинетического потенциала до 5 и 14 мВ при pH 6.7 и 2.7. Снижение электрокинетического потенциала связано с тем, что поверхность наночастиц покрыва-

вали фосфатные группы, входящие в состав буфера. В результате снижалась агрегативная устойчивость наночастиц, но одновременно повышалась адсорбция ванкомицина за счет взаимодействия аминогрупп с фосфатными группами [33]. Однако при промывке водой фосфатные группы удалялись с поверхности наноалмазов вместе с молекулами ванкомицина, и только небольшая часть ванкомицина оставалась в составе комплекса.

Для объяснения прочного удержания ванкомицина в составе адсорбционного комплекса, полученного из воды, необходимо учесть возможность образования водородных связей с группами, входящими в состав ванкомицина. Можно предпо-

Таблица 1. Константы уравнений Дубинина–Радужкевича и линейной модели при описании изотерм адсорбции ванкомицина на наноалмазах

| Условия адсорбции (25°C) | Модель Дубинина–Радужкевича (равновесная адсорбция) | | | | Линейная модель (равновесная адсорбция ванкомицина) | | Линейная модель (остаточное количество ванкомицина) | |
|-----------------------------|--|---|----------------|-------|---|-------|---|-------|
| | $\Gamma_{\text{макс}}$, ммоль/г | β , моль ² /кДж ² | E , кДж/моль | r | K | r | K | r |
| Вода | 5.2 | 0.0090 | 7.47 | 0.925 | 0.45 ± 0.02 | 0.981 | 0.45 ± 0.01 | 0.973 |
| буфер pH 6.7 | 6.2 | 0.0086 | 7.63 | 0.939 | 0.67 ± 0.03 | 0.989 | 0.10 ± 0.01 | 0.994 |
| буфер pH 2.7 | | | | | | | 0.030 ± 0.001 | 0.964 |

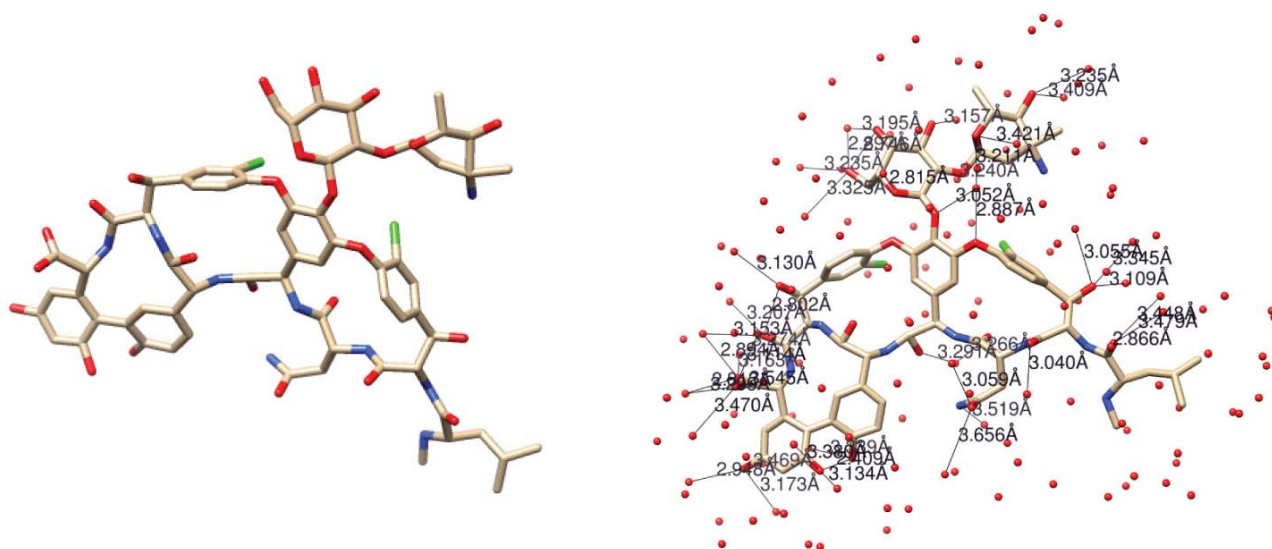


Рис. 6. Структура ванкомицина в воде (слева) с указанием водородных связей с молекулами воды (справа).

ложить, что адсорбция ванкомицина происходит посредством образования водородных связей с молекулами воды на поверхности наноалмазов. Провели оптимизацию структуры ванкомицина в окружении молекул воды (рис. 6). Оптимизацию структуры проводили в условиях периодического ящика $49.16374 \times 49.16374 \times 49.16374 \text{ \AA}$ с максимальным количеством молекул воды 3925 и минимальным расстоянием между растворителем и оптимизируемой молекулой 2.3 \AA , расчёт проводили, пока градиент не становился меньше 0.01.

Показано, что ОН-группы ванкомицина способны образовывать водородные связи с молекулами воды, длина которых от 2.8 до 3.6 \AA . При этом молекула ванкомицина сохраняет структуру и, поскольку на поверхности наноалмазов обязательно присутствует адсорбированная вода, то можно предположить, что ванкомицин адсорбируется на поверхности наноалмазов за счет образования таких водородных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ введения трития в ванкомицин с помощью метода термической активации. Найдены условия получения [^3H]ванкомицина с удельной радиоактивностью 1.4 ТБк/ммоль. Показано, что увеличение выхода и радиоактивности меченого соединений происходит при увеличении массы мишени, однако удельная активность снижается до 0.5 ТБк/ммоль. Меченый ванкомицин позволил определить его адсорбцию на наноалмазах в диапазоне равновесных концентраций от 10 до

450 мкМ. Показано, что равновесная величина адсорбции и остаточное количество ванкомицина на поверхности наноалмазов после промывки водой зависят от присутствия фосфат-ионов в растворе. Прочность адсорбционного комплекса ванкомицина с наноалмазом при адсорбции из воды объясняется образованием множественных водородных связей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Чащину И.С. (ИНЭОС РАН) за предоставление препарата ванкомицина и к.х.н. Егоровой Б.В. (химический факультет МГУ) за помощь в проведении потенциометрического титрования ванкомицина.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-00019.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *van der Laan K., Hasani M., Zheng T., Schirhagl R. // Small. 2018. Vol. 14. Article 1703838.*
2. *El-Say K.M., Mohamed E.-S.K., El-Say K.M. // J. Appl. Pharm. Sci. 2011. Vol. 1. P. 29–39.*

3. Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 687–708.
4. Долматов В.Ю., Озерин А.Н., Кулакова И.И., Бочечка А.А., Лапчук Н.М., Мюллюмаки В., Веханен А. // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 1428–1462.
5. *Vaijayanthimala V., Lee D.K., Kim S.V., Yen A., Tsai N., Ho D., Chang H.-C.C., Shenderova O.* // *Expert Opin. Drug Deliv.* 2015. Vol. 12. P. 735–749.
6. *Guan B., Zou F., Zhi J.* // *Small.* 2010. Vol. 6. P. 1514–1519.
7. *Zhang X.-Q., Lam R., Xu X., Chow E.K., Kim H.-J., Ho D.* // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 4770–4775.
8. *Chauhan S., Jain N., Nagaich U.* // *J. Pharm. Anal.* 2020. Vol. 10. P. 1–12.
9. *Mengesha A.E., Youan B.-B.C.* Nanodiamonds for drug delivery systems // *Diamond-Based Materials for Biomedical Applications.* Elsevier, 2013. P. 186–205.
10. *Osawa E., Ho D.* // *J. Med. Allied Sci.* 2012. Vol. 2. P. 31–40.
11. Бадун Г.А., Мясников И.Ю., Казаков А.Г., Федорова Н.В., Чернышева М.Г. // *Радиохимия.* 2019. Т. 61. С. 168–73.
12. *Chernysheva M.G., Myasnikov I.Y., Badun G.A.* // *Diam. Relat. Mater.* 2015. Vol. 55. P. 45–51.
13. *Chernysheva M.G., Myasnikov I.Y., Badun G.A.* // *Mendeleev Commun.* 2012. Vol. 22. P. 290–291.
14. Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Синолиц А.В., Егоров А.В., Егорова Т.Б., Попов А.Г., Ксенофонтов А.Л. // *Радиохимия.* 2021. Т. 63. С. 185–192.
15. *Li X., Shao J., Qin Y., Shao C., Zheng T., Ye L.* // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 7966–7973.
16. *Salaam A.D., Hwang P.T.J., Poonawalla A., Green H.N., Jun H.W., Dean D.* // *Nanotechnology.* 2014. Vol. 25. Article 425103.
17. *Xi G., Robinson E., Mania-Farnell B., Vanin E.F., Shim K.W., Takao T., Allender E.V., Mayanil C.S., Soares M.B., Ho D., Tomita T.* // *Biol. Med.* 2014. Vol. 10. P. 381–391.
18. *Mochalin V.N., Pentecost A., Li X.-M., Neitzel I., Nelson M., Wei C., He T., Guo F., Gogotsi Y.* // *Platform Mol. Pharm.* 2013. Vol. 10. P. 3728–3735.
19. *Chernysheva M.G., Chaschin I.S., Sinolits A.V., Vasil'ev V.G., Popov A.G., Badun G.A., Bakuleva N.P.* // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2020. Vol. 28. P. 256–261.
20. *Chernysheva M.G., Chaschin I.S., Badun G.A., Vasil'ev V.G., Mikheev I.V., Shen T., Sinolits M.A., Bakuleva N.P.* // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2023. Vol. 656. Article 130373.
21. *Chernysheva M.G., Melik-Nubarov N.S., Grozdova I.D., Myasnikov I.Y., Tashlitsky V.N., Badun G.A.* // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27. P. 421–423.
22. *Shen T., Chernysheva M.G., Badun G.A., Popov A.G., Egorov A.V., Anuchina N.M., Chaschin I.S., Bakuleva N.P.* // *Colloids Interfaces.* 2022. Vol. 6. P. 35–48.
23. *Badun G.A., Chernysheva M.G., Gus'kov A.V., Sinolits A.V., Popov A.G., Egorov A.V., Egorova T.B., Kulakova I.I., Lisichkin G.V.* // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2020. Vol. 28. P. 361–367.
24. *Jia Z., O'Mara M.L., Zuegg J., Cooper M.A., Mark A.E.* // *FEBS J.* 2013. Vol. 280. P. 1294–1307.
25. *Cong Y., Yang S., Rao X.* // *J. Adv. Res.* 2020. Vol. 21. P. 169–176.
26. Бадун Г.А., Лукашина Е.В. Ксенофонтов А.Л., Федосеев В.М. // *Радиохимия.* 2001. Т. 43. С. 272–276.
27. Бадун Г.А., Ксенофонтов А.Л., Лукашина Е.В., Позднякова В.Ю., Федосеев В.М. // *Радиохимия.* 2005. Т. 47. С. 281–283.
28. Сидоров Г.В., Бадун Г.А., Баитова Е.А., Баитов А.А., Платошина А.М., Мясоедов Н.Ф., Федосеев В.М. // *Радиохимия.* 2005. Т. 47. С. 284–288.
29. Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Тясто З.А., Позднякова В.Ю., Федосеев В.М., Ксенофонтов А.Л. // *Радиохимия.* 2007. Т. 49. С. 166–169.
30. Бадун Г.А., Чернышева М.Г. // *Радиохимия.* 2023. Т. 65. С. 158–171.
31. Бадун Г.А., Федосеев В.М. // *Радиохимия.* 2001. Т. 43. С. 267–271.
32. *Schober G.B., Anker J.N.* // *Adv. Funct. Mater.* 2022. Vol. 32. Article 2106508.
33. *Carmona P., Rodriguez M.L.* // *J. Mol. Struct.* 1986. Vol. 143. P. 365–368.

Tritium Labeling Vancomycin and Studying its Adsorption on Nanodiamonds

Shen T., Chernysheva M. G. and Badun G. A.

*Dpt. Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia
chernyshevamg@my.msu.ru*

Received August 16, 2023; revised November 16, 2023; accepted November 17, 2023

Procedure of tritium labeling vancomycin using tritium thermal activation method has been developed. The influence of target mass on the specific and total radioactivity was revealed. [^3H]vancomycin was used for studying its equilibrium adsorption on nanodiamonds as well as its number that tightly bonded with surface and didn't remove with water. It was found that adsorption from aqueous solution results in tightly bonded vancomycin with nanodiamonds that didn't removed with water. Application of 0.028 M phosphate buffer (pH 6.7 and 2.7) leads to the equilibrium adsorption growth as much as one and a half times, while vancomycin number in the adsorption complex with nanodiamonds after washing with water was significantly reduced. Such behavior of vancomycin is due to the presence of phosphate-ions that contribute to vancomycin adsorption, but are removed during washing with water. Molecular mechanics simulation allows us to suggest the formation of multiple hydrogen bonds for formation of a durable adsorption complex of vancomycin with nanodiamonds.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ И СОСТАВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА НЕФТЕБИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ

© 2023 г. Л. Ю. Джаббарова^{а*}, И. И. Мустафаев^а, Н. Гасаналиева^б

^а Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, AZ 1143, Баку, ул. Б. Вахабзаде, д. 9

^б Государственный университет нефти и промышленности Азербайджана, Баку

*e-mail: Clala@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2023, после доработки 08.08.2023, принята к публикации 12.08.2023

В лабораторных условиях изучены закономерности образования газов при радиационно-термическом превращении нефтебитуминозной породы Кирмакинского месторождения Азербайджана. Исследования проводили при воздействии γ -излучения и ускоренных электронов в широком интервале температур (20–500°C), поглощенной дозы (0–260 кГр) и мощности дозы (1 и 470 Гр/с). Изучено влияние температуры и поглощенной дозы на скорость образования и состав газообразных продуктов. Приведены оценки технико-экономических показателей процесса. Результаты таких исследований позволяют оценить возможность получения нефтепродуктов различного назначения радиационно-термическим способом.

Ключевые слова: радиолиз, радиационно-термические превращения, битуминозная порода.

DOI: 10.31857/S0033831123060114, **EDN:** NUBZMZ

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ограниченностью запасов традиционных органических топлив (нефть и газ) ведутся поиски новых богатых по запасам источников энергии и химического сырья. Одним из таких источников являются нефтебитуминозные породы (НБП), органическая часть которых приближается по свойствам к нефтяным битумам. Совершенствование технологий добычи нефтебитуминозных пород и тяжелых нефтей приобретает большую актуальность, так как запасы этих ресурсов значительно превышают запасы обычной нефти. На данный момент разрабатывается меньше 1% запасов тяжелой нефти и НБП. Мировые запасы тяжелых нефтей и природных битумов составляют в среднем более 810 млрд т [1]. Природные битумы – это окисленные высоковязкие, плотные нефти жидкой, полужидкой и твердой консистенции с высоким содержанием серы, масел, смол и асфальтенов. В них большое содержание ванадия, никеля, молибдена [2]. Наряду с

увеличением переработки высоковязкой нефти и НБП возникает всё большая необходимость квалифицированного использования нефтяных остатков, которые обогащены смолисто-асфальтеновыми веществами. При увеличении объемов переработки тяжелых смолистых и сернистых нефтей увеличиваются и ресурсы остатков [3]. В России разведанные запасы битумной нефти в нефтеносных песках составляют 350 млрд баррелей, большие запасы имеются и в Татарстане, в связи с чем там предложено использовать новую технологию. Битумы рассматриваются не только как заменители нефти, но и как сырье для строительства дорог, гидроизоляции и антикоррозийных работ, для производства лаков и красок. Высоковязкую нефть и НБП перерабатывают на битумных установках. На Западе из неокисленных дорожных битумов строится более 80% автомобильных дорог. Для того, чтобы повысить рентабельность переработки высоковязкой нефти и НБП, нужно утилизировать нефтяные остатки, ко-

торые обогащены смолисто-асфальтовыми веществами [4].

Мировые извлекаемые запасы очень тяжелых нефтей составляют около 10 млрд т. Встречаются пески со средним (4–14 мас%), повышенным (12–25 мас%) и высоким (более 25 мас%) содержанием НБП, они размягчаются при температуре выше 90°C. Переработка тяжелого углеводородного сырья – нефтяных остатков, тяжелых и битуминозных нефтей – сводится к деструкции высокомолекулярных составляющих и гидрированию образующих осколков, что приводит в целевых продуктах к увеличению отношения Н/С [5]. Использование высоковязких нефтей и природных битумов для получения товарных битумов и различной битумной продукции делает их добычу экономически целесообразной. Природные битумы и битумы, которые получают при переработке специальных сортов высоковязких нефтей, пользуются популярностью в дорожном строительстве в США, Канаде, Западной Европе. Также при строительстве дорог применяются НБП Самарской области, Республики Татарстан, Казахстана, Грузии, Азербайджана и Туркменистана. Промышленные скопления НБП установлены в Канаде, Венесуэле, СНГ, США, Мадагаскаре, Румынии, Албании. Запасы составляют в Урало-Эмбинской области 125 млн т, в Мангышлаке 200 млн т, в Татарстане 7 млрд т [6–10].

В Канаде в штате Атабаска запасы составляют 138.1 млрд т, в Колд-Лейк – 43 млрд т. Они содержат более 90% мировых геологических запасов природного битума (550–570 млрд т) Промышленным способом нефть из НБП добывают только в Канаде и Татарстане термическим способом. В Англии, Венесуэле, Мексике, Италии ведутся полупромышленные работы по извлечению ванадия и молибдена из НБП [11–14].

В мировой практике накоплен опыт разработки месторождений тяжелых нефтей и НБП различными методами, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Термические, термokatалитические, экстракционные и другие методы связаны с определенными трудностями, что обусловлено многостадийностью и низкой экономической эффективностью этих технологий. Новым направлением в переработке тяжелого нефтяного сырья (мазатов, гудронов, высоковязких нефтей, нефтебитуминозных пород) является широкое использо-

вание физических методов воздействия: электронно-лучевого, ультразвукового, лазерного. На основе этих процессов разрабатываются новые ресурсосберегающие технологии. Разработаны научные основы рациональной технологии переработки углей и нефтяных остатков с применением пучка ускоренных электронов и плазмы [15]. Исследования, посвященные воздействию радиационного излучения на органические топлива, углеводородные смеси и масла [16–22], позволяют установить закономерности гамма-радиолиза органических материалов. Но отсутствуют систематические данные по радиационно-стимулированному превращению НБП, что не позволяет делать однозначный вывод о радиационной стойкости нефтебитуминозных пород и эффективности радиационно-химической технологии их переработки. При воздействии ионизирующего излучения на НБП наблюдаются снижение пороговой температуры для реализации процесса, а также возможна эффективная передача энергии, поглощенной неорганической частью нефтебитумов, к органической составляющей. В ходе извлечения органической части нефтебитуминозной породы на одной стадии возможно проведение радиационно-термического крекинга ее органической части для получения газа, олефиновых углеводородов и легких фракций.

Нами исследовано радиационно-термическое превращение нефтебитуминозной породы при воздействии ионизирующего излучения в широких интервалах температуры, поглощенной дозы и мощности дозы. В качестве ионизирующих излучений использованы источник γ -излучения ^{60}Co типа МРХ γ -30 и линейный ускоритель электронов ЭЛУ-6. Использована исходная нефтебитуминозная порода месторождения Кирмаку Азербайджана. Изучены закономерности образования газов и жидких продуктов под воздействием тепла и радиации. В процессе радиационно-термических превращений НБП определены границы параметров, при которых протекают процессы крекинга и дегидрирования. Выбор нефтебитуминозной породы обусловлен наличием больших ее запасов в Азербайджане и во всем мире, а также неизученностью их радиационно-термических превращений.

Цель работы заключается в разработке основ радиационно-термического крекинга НБП и обусловлена возможностью применения предложенной

технологии для получения углеводородного сырья из НБП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В статических условиях образцы НБП массой 0.3 г, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, облучали при различных температурах на гамма-источнике ^{60}Co типа МРХ γ -30 со средней энергией γ -излучения $\varepsilon = 1.25$ МэВ при мощности дозы $P = 1$ Гр/с, а также на полупроточной установке ускорителя электронов в интервалах поглощенных доз 0–290 кГр с целью прослеживания кинетики протекающих процессов. Полупроточная установка была вмонтирована на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6. Мощность пучка электронов достигает 1 кВт, средняя энергия электронов составляет ~ 3.5 МэВ. Мощность дозы в реакторе можно изменить от 1000 до 4000 кГр/ч. Энергия электронных пучков находится в диапазоне от 0.15 до 10–15 МэВ. Полупроточная установка представляет собой полукрытую систему с объемом реактора 0.5 л, выход реактора открыт и присоединен к приемнику жидких продуктов, а далее к газометру. Для переноса продуктов из зоны реакции используется поток аргона $1 \text{ см}^3/\text{с}$. Нефтебитуминозная порода нагревается за счет торможения электронов, температура стабилизируется путем электрообогрева. В специальном цилиндрическом реакторе, помещенном под пучком ускоренных электронов, НБП нагревается в термостатированных условиях до определенной температуры и подвергается радиационно-химическому превращению. В реакторе газопаровой поток движется против направления ускоренных электронов. Парожидкостный продукт покидает зону реакции через холодильник и поступает в приемник жидких продуктов. В этих экспериментах общее количество образцов НБП, используемое в экспериментах, составило 0.5 кг. Температура в реакторе поднимается в основном за счет торможения электронов в объеме массы НБП. Ее стабилизация достигается путем дополнительного электрообогрева и автоматического терморегулирования. Реакции происходят преимущественно в паровой фазе. В ходе нагрева нефтебитуминозная порода разделяется на жидкую и твердую фазу. В калиброванном приемнике и газометре следили за кинетикой накопления продуктов и аналитическими методами

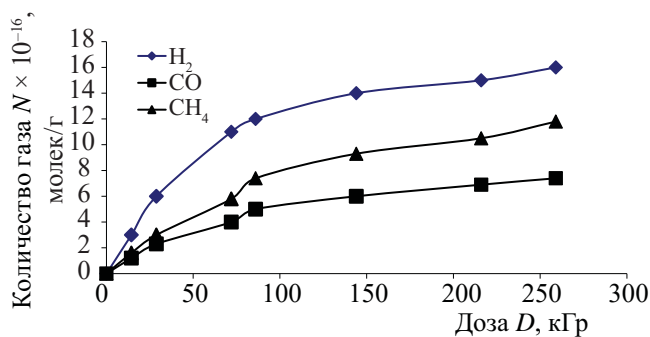


Рис. 1. Кинетика накопления газов из НБП при гамма-облучении. $T = 40^\circ\text{C}$, $P = 1$ Гр/с

определяли состав продуктов. Газовые продукты термического и радиационно-термического разложения НБП определяли хроматографическим методом. Использовали приборы «Цвет-102» и «Газохром-3101», плотность измеряли пикнометром по ГОСТу 3900–85. Иодные числа определяли на спектрометре Bruker МРА. Дозиметрию проводили двумя независимыми методами с использованием этиленового дозиметра и комбинации цилиндра Фарадея с калориметром. Мощность дозы γ -излучения определяли этиленовым и ферросульфатным дозиметрами, результаты которых согласуются в пределах 12–15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В статических условиях под действием γ -излучения в интервалах поглощенных доз $D = 0$ –260 кГр исследованы закономерности образования продуктов H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} при превращении НБП. Кинетика накопления газов при температуре 40°C и мощности дозы 1 Гр/с приведена на рис. 1. Радиационно-химические выходы газов при температуре 40°C и высоких поглощенных дозах равны: $G(\text{H}_2) = 0.11$, $G(\text{CO}) = 0.033$, $G(\text{CH}_4) = 0.05$ молек/100 эВ. Эти значения радиационно-химических выходов газов характерны для веществ с высокой радиационной стабильностью, каковым является нефтебитуминозная порода. Однако при повышении температуры эта стабильность уменьшается (табл. 1).

С изменением параметров облучения изменяется не только радиационно-химический выход, но и состав продуктов. При 400°C и мощности γ -излучения $P = 1$ Гр/с с ростом поглощенной дозы содержание газовых продуктов (об%) битуминозной по-

Таблица 1. Влияние температуры на накопление (N , молек/г, $\times 10^{-17}$), скорость образования (W , молек/(г·с), $\times 10^{-14}$) и радиационно-химический выход газов (G , молек/100 эВ) из БП. $P = 1$ Гр/с. 1 молек/100 эВ = 0.10364 мкмоль/Дж

| | | Температура, °С | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------|-----------------|------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Газ | Параметр | 40 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 400 |
| H ₂ | N | 1.73 | 0.03 | 0.11 | 0.11 | 0.28 | 1,61 | 7.79 | 98.10 | 180 |
| | W | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.08 | 0.45 | 2.20 | 27.25 | 33.3 |
| | G | 0.11 | 0.03 | 0.08 | 0.08 | 0.42 | 2.41 | 11.64 | 146.6 | 179 |
| CO | N | 0.54 | 1.21 | 18.90 | 89.10 | 496.8 | 2022 | 3461.6 | 621 | 1620 |
| | W | 0.00 | 0.21 | 2.63 | 12.38 | 138.0 | 561.6 | 961.5 | 172.5 | 300 |
| | G | 0.03 | 0.91 | 14.11 | 66.53 | 742.0 | 3019.7 | 5169.7 | 927.4 | 1612 |
| CH ₄ | N | 0.84 | 1.68 | 12.60 | 16.8 | 48.63 | 363.7 | 1344 | 1470 | 2100 |
| | W | 0.011 | 0.14 | 1.80 | 2.30 | 13.5 | 101 | 373.3 | 408.3 | 388.3 |
| | G | 0.05 | 1.25 | 9.41 | 12.54 | 72.63 | 543.19 | 2007 | 2195 | 2090 |
| C ₂ H ₄ | N | | | | | 0.36 | 2.97 | 10.7 | 26.4 | 20.6 |
| | W | | | | | 0.10 | 0.83 | 2.98 | 7.33 | 3.82 |
| | G | | | | | 0.55 | 4.44 | 16.02 | 39.43 | 20.5 |
| C ₂ H ₆ | N | | | | | 0.14 | 2.54 | 22.01 | 132 | 105 |
| | W | | | | | 0.04 | 0.71 | 6.13 | 36.6 | 19.56 |
| | G | | | | | 0.22 | 3.79 | 32.9 | 197 | 105 |
| C ₃ H ₈ | N | | | | | 0.18 | 4.3 | 10.7 | 87.4 | 85 |
| | W | | | | | 0.05 | 1.2 | 2.97 | 24.3 | 16 |
| | G | | | | | 0.27 | 6.52 | 15.98 | 130.6 | 84.6 |
| C ₄ H ₁₀ | N | | | | | 0.03 | 0.9 | 3.57 | 30.1 | 27.5 |
| | W | | | | | 0.01 | 0.25 | 0.99 | 8.38 | 5.1 |
| | G | | | | | 0.04 | 1.35 | 5.33 | 45 | 27.9 |
| C ₅ H ₁₂ | N | | | | | – | 0.37 | 3.34 | 13.1 | 12.7 |
| | W | | | | | – | 0.104 | 0.93 | 3.64 | 2.36 |
| | G | | | | | – | 0.56 | 5.00 | 19.5 | 12.66 |
| C ₆ H ₁₄ | N | | | | | – | – | 0.57 | 5.13 | 5.9 |
| | W | | | | | – | – | 0.16 | 1.43 | 1.1 |
| | G | | | | | – | – | 0.85 | 7.66 | 5.91 |
| C ₇ H ₁₆ | N | | | | | 1.95 | 0.31 | 0.23 | 9.3 | 0.57 |
| | W | | | | | 0.54 | 0.09 | 0,06 | 2.58 | 0.11 |
| | G | | | | | 2.91 | 0.47 | 0.34 | 13.89 | 0.57 |

роды изменяется в пределах (%): H₂ 3.79–12.45, CO 24.5–51.90, CH₄ 59.2–24.58, C₂H₄ 1.17–0.54, C₂H₆ 5.34–5.49, C₃H₈ 3.57–3.06, C₄H₁₀ 1.21–1.30, C₅H₁₂ 0.53–0.54, C₆H₁₄ 0.20–0.08, C₇H₁₆ 0.37–0.01. Кинетика газообразования при гамма-радиолизе изучена также при существенно повышенных температурах. В качестве примера на рис. 2 показана кинетика накопления газов при 400°C.

Как видно из рис. 2, при исследованных поглощенных дозах, скорость образования H₂ существенно не меняется. При дозе 7.2 кГр наблюдается резкий спад скоростей образования CO и CH₄ (метана – в 4 раза).

При более высоких мощностях дозы $P = 470$ Гр/с (ускоренные электроны) наблюдаются достаточно большие скорости разложения нефтебитуминозных пород; так, при 400°C и дозе 1.8 скорости накопле-

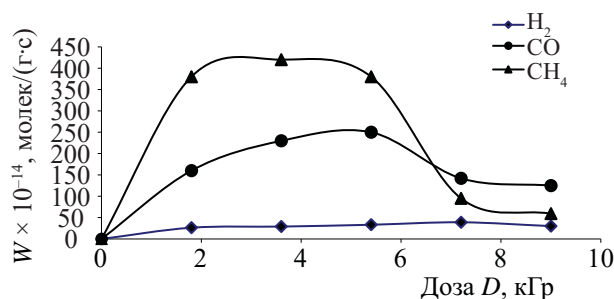


Рис. 2. Влияние поглощенной дозы на скорость образования газов из НБП. $T = 400^\circ\text{C}$, $P = 1$ Гр/с.

ния газов $W \times 10^{-14}$, молек/(г·с), составляют: H_2 72.7, CO 9, CH_4 711, C_2H_4 158, C_2H_6 279, C_3H_8 286.8. Кинетика накопления газов из НБП под действием ускоренных электронов ($P = 470$ Гр/с, $T = 400^\circ\text{C}$) приведена на рис. 3.

Концентрация газов в облученной смеси в сто раз больше, чем при гамма-радиолизе, что связано с высокой мощностью ускоренных электронов. При относительно низких температурах ($T < 400^\circ\text{C}$) содержание водорода в газообразных продуктах достигает 56.7%. При более высоких температурах за счет присоединения радикалов к непредельным соединениям образование более тяжелых продуктов растет, а водорода и метана уменьшается. При очень высоких мощностях поглощенной дозы, когда концентрация радикалов становится высокой, процессы рекомбинации становятся более вероятными, в результате чего образуются тяжелые углеводороды. Скорость образования водорода при термическом (Т) и радиационно-термическом (РТ) разложении НБП в зависимости от поглощенной дозы и мощности дозы показано на рис. 4.

Скорость радиационно-термического процесса в 70–75 раз больше, чем термического. При γ -радиолизе эта разница не превышает двух раз. При $T =$

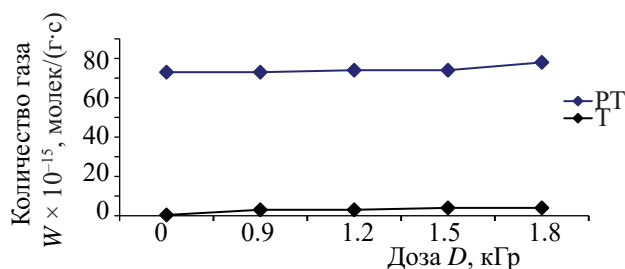


Рис. 4. Скорость образования водорода при термическом (Т) и радиационно-термическом (РТ) разложении НБП в зависимости от поглощенной дозы и мощности дозы.

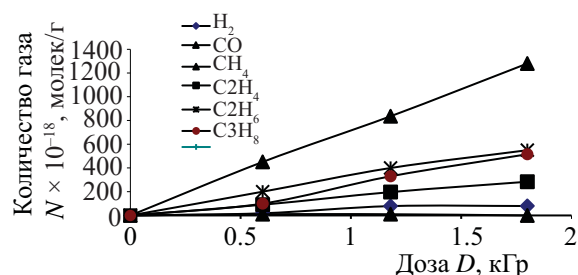


Рис. 3. Кинетика накопления газов из НБП под действием ускоренных электронов. $P = 470$ Гр/с, $T = 400^\circ\text{C}$.

40–250°C наблюдается образование H_2 , CO , CH_4 в результате радиационного расщепления функциональных групп в полиароматических соединениях. В интервалах температур 200–300°C происходят деструктивные реакции газообразования, дегидрирования, в результате чего образуются дополнительные количества двойных связей, тем самым увеличивается вероятность процессов полимеризации. При увеличении температуры от 40 до 400°C наблюдаются достаточно быстрый рост выходов газов H_2 , CO , CH_4 , особенно в интервале температур 250–400°C. Максимальный выход газовых продуктов наблюдается при температуре 350–400°C при мощности дозы $P = 1$ Гр/с. Влияние температуры на скорость образования газов при РТ превращении НБП при $P = 470$ Гр/с показано на рис. 5.

Дальнейшее увеличение температуры выше 500°C ведет к чисто термическому разложению продукта. С повышением температуры растет также степень превращения битуминозной породы в газообразные продукты. Если степень превращения в газы при 40°C меньше 0.1%, то при 400°C эта величина превышает 2%. Суммарное содержание углеводородов C_2 – C_5 не превышает 15–20%. Это свидетельствует о том, что при относительно

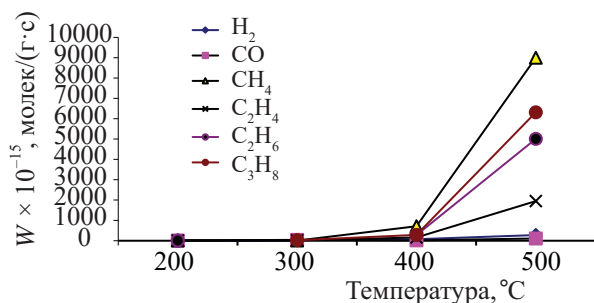


Рис. 5. Влияние температуры на скорость образования газов при РТ превращении НБП. $P = 470$ Гр/с.

Таблица 2. Влияние мощности дозы на состав (об%) газовых продуктов при РТ разложении НБП

| Продукт | 1 Гр/с | | 470 Гр/с | |
|--------------------------------|--------|-------|----------|-------|
| | 200°C | 400°C | 200°C | 400°C |
| H ₂ | 0.1 | 3.94 | 14.3 | 4.3 |
| CO | 83.6 | 24.9 | 11.3 | 0.7 |
| CH ₄ | 15.8 | 58.9 | 25.9 | 44.2 |
| C ₂ H ₄ | | 1.1 | 20.8 | 10.5 |
| C ₂ H ₆ | | 5.3 | 14.2 | 21.3 |
| C ₃ H ₈ | | 3.5 | – | 19.2 |
| C ₄ H ₁₀ | | 1.2 | – | |
| C ₅ H ₁₂ | | 0.5 | – | |
| C ₆ H ₁₄ | | 0.2 | – | |
| C ₇ H ₁₆ | | 0.37 | – | |

низких температурах преимущественно протекают радиационно-стимулированные процессы дегидрирования. При более высоких температурах начинаются деструктивные реакции образования тяжелых углеводородов. С изменением температуры соотношение концентрации газов значительно изменяется; так, если при 250°C газовые продукты составляют 0.1–0.5%, то при 400°C состав газов таков (%): C₂H₄ 1.17, C₂H₆ 5.34, C₃H₈ 3.57, C₄H₁₀ 1.21, C₅H₁₂ 0.53, C₆H₁₄ 0.20, C₇H₁₆ 0.37.

Повышение мощности дозы приводит к увеличению концентрации активных радикалов по закону P^n . Показатель степени n зависит от механизма гибели радикалов. При линейной гибели эта величина равна $n = 1$, а при квадратичном обрыве $n = 1/2$. Квадратичный обрыв является основным путем гибели свободных радикалов, приводящим к снижению длины цепи и уменьшению скорости цепной реакции. Основным путем расходования радикалов является рекомбинация:

**Таблица 3.** Состав и характеристика жидких продуктов разложения НБП

| Фракция | Пределы температуры кипения, °C | Содержание, мас% | Молекулярная масса | Плотность, г/см ³ | Иодное число |
|---------|---------------------------------|------------------|--------------------|------------------------------|--------------|
| 1 | <150 | 8.5 | 90.9 | 0.84 | 120.9 |
| 2 | 150–300 | 20.2 | 129.2 | 0.89 | 90.2 |
| 3 | 300–350 | 18.5 | 162.8 | 0.91 | 84.4 |
| 4 | 350–400 | 23.3 | 223.8 | 0.94 | 82.5 |

В табл. 2 приведены скорости газообразования при двух мощностях дозы при температурах 40 и 400°C. Как видно из таблицы, при температуре 400°C повышение мощности дозы в 470 раз приводит к увеличению скорости образования газов. Состав и характеристика жидких продуктов разложения НБП приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 4, с изменением параметров облучения изменяется не только радиационно-химический выход, но и состав продуктов. При 400°C и мощности γ -излучения $P = 1$ Гр/с с ростом поглощенной дозы содержание газовых продуктов (об%) нефтебитуминозной породы изменяется. Значения α_T (степень конверсии НБП в газы) и $\alpha_{ж}$ (степень конверсии НБП в жидкость) зависят от условия эксперимента, т.е. до температуры 400°C $\alpha_{ж} > \alpha_T$; $\alpha_{ж} = 16$ –18%, а $\alpha_T = 1$ –3.2%.

При повышении температуры выше 400°C $\alpha_{ж}$ постепенно уменьшается, а α_T резко увеличивается. Естественно, соотношение этих величин еще зависит от мощности пучка электронов. Продукты парожидкостной фазы не успевают покинуть реакционную зону, разлагаясь на газообразные продукты. Поэтому с изменением параметров изменяются также соотношения этих величин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обстоятельный технико-экономический анализ предложенного процесса с определением капитальных вложений, эксплуатационных расходов и других затрат для организации радиационно-химической технологии переработки нефтебитуминозных пород выходит за рамки данной работы. Ограничимся лишь проведением ориентировочных расчетов на основании полученных нами экспериментальных данных о радиационно-химических выходах продуктов, необходимом значении мощности дозы, поглощенной дозы, об оптимальных зна-

Таблица 4. Влияние температуры на скорость образования ($W \times 10^{-14}$ молек/(г·с)) и состав газовых (α , об%) продуктов нефтебитуминозной породы

| Продукт | | 40°C, 86 кГр | 100°C, 7.2 кГр | 150°C, 7.2 кГр | 200°C, 7.2 кГр | 250°C, 3.6 кГр | 300°C, 3.6 кГр | 350°C, 3.6 кГр | 400°C, 1.8 кГр | 400°C, 3.6 кГр | 400°C, 5.4 кГр | 400°C, 7.2 кГр |
|--------------------------------|----------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| H ₂ | W | 0.02 | 0.016 | 0.015 | 0.015 | 0.079 | 0.45 | 2.2 | 47.43 | 27.25 | 33.33 | 39.03 |
| | α | 56.7 | 4.3 | 0.33 | 0.101 | 0.05 | 0.06 | 0.16 | 3.79 | 3.94 | 4.32 | 12.86 |
| CO | W | 0.005 | 0.21 | 2.63 | 12.38 | 138 | 561.6 | 961.5 | 307 | 172.5 | 300 | 142.45 |
| | α | 13.2 | 53.4 | 59.73 | 83.6 | 90.55 | 84.42 | 71.16 | 24.5 | 24.92 | 38.96 | 47 |
| CH ₄ | W | 0.011 | 0.14 | 1.8 | 2.3 | 13.5 | 101 | 373.3 | 740.3 | 408 | 388.9 | 88.9 |
| | α | 29.11 | 41.2 | 39.82 | 15.8 | 8.86 | 15.16 | 27.63 | 59.2 | 58.92 | 50.5 | 29.3 |
| C ₂ H ₄ | W | | | | | 0.10 | 0.83 | 2.98 | 14.6 | 7.33 | 3.82 | 1.95 |
| | α | | | | | 0.06 | 0.12 | 0.22 | 1.17 | 1.06 | 0.49 | 0.64 |
| C ₂ H ₆ | W | | | | | 0.04 | 0.71 | 6.13 | 66.85 | 36.67 | 19.56 | 15.13 |
| | α | | | | | 0.03 | 0.10 | 0.45 | | 5.29 | 2,53 | 4.9 |
| C ₃ H ₈ | W | | | | | 0.05 | 1.2 | 2.97 | 44.71 | 24.30 | 15.75 | 9.68 |
| | α | | | | | 0.03 | 0.18 | 0.22 | | 3.51 | 2.04 | 3.2 |
| C ₄ H ₁₀ | W | | | | | 0.01 | 0,25 | 0.99 | 15.14 | 8.38 | 5.10 | 3.21 |
| | α | | | | | 0.00 | 0.03 | 0.071 | | 1.21 | 0.66 | 1 |
| C ₅ H ₁₂ | W | | | | | - | 0.10 | 0.93 | 6.69 | 3.64 | 2.36 | 1.65 |
| | α | | | | | - | 0.01 | 0.068 | | 0.52 | 0.30 | 0.54 |
| C ₆ H ₁₄ | W | | | | | - | - | 0.16 | 2.50 | 1.43 | 1.10 | 0.76 |
| | α | | | | | - | - | 0.011 | | 0.20 | 0.14 | 0.25 |
| C ₇ H ₁₆ | W | | | | | 0.54 | 0.09 | 0.06 | 2.61 | 2.58 | 0.11 | 0.07 |
| | α | | | | | 0.36 | 0.01 | 0.005 | | 0.37 | 0.01 | 0.02 |
| Σ | об% | 99.01 | 98.9 | 99.88 | 99.5 | 99.95 | 99.99 | 99.99 | | 99.94 | 99.98 | 99.71 |

чениях температуры. Конечная экономическая эффективность радиационно-химических процессов значительно зависит от типа используемого источника излучения, его параметров и энергетических выходов целевых продуктов.

Рассчитаны удельные радиационные энергозатраты, эффективность преобразования энергии исходного топлива, ионизирующего излучения и тепла в потенциальную энергию горючих продуктов (жидких и газообразных), производительность процесса при различных мощностях источника ионизирующего излучения, условная экономическая эффективность, т.е. разница в стоимостях радиационного энергорасхода и дополнительной продукции, полученной в надтепловых реакциях. В процессе радиационно-термического разложения разлагается только 180 г органической части НБП (18%), а 82% НБП содержат потенциальное тепло

исходного битуминозного песка. Эффективность преобразования энергии органического топлива, ускоренных электронов и тепла в горючие газы составляет 51.3%. При этом радиационный энерговыход составляет всего 8% тепловой энергии, но выход газовых продуктов в надтепловых реакциях в 70–80 раз превышает выход газов в чисто термических процессах. Суммарная скорость газообразования при 400°C составляет 1507.5×10^{15} молек/(г·с) при 30 мин облучения, при 500°C – 22620×10^{15} молек/(г·с) при 20 мин облучения.

Поглощенная энергия при мощности 470 Вт/кг (470 Дж/(с·кг)) и $\tau = 10$ мин составляет: $D = (470 \text{ Дж}/(\text{с} \cdot \text{кг})) \times (600 \text{ с}) = 282 \text{ кДж}/\text{кг}$. Таким образом, в течение часа, когда в системе поглощается около 1 кВт/ч энергии ускоренных электронов, выход газов при 500°C равен 540 л. Отметим, что из наших экспериментальных результатов следует, что

для получения 0.54 м^3 газа необходимо переработать около 7–8 кг НБП. Мощность пучка ускоренных электронов установки ЭЛУ-6 – 1 кВт. Удельный энергорасход на получение горючих газов составляет $0.5 \text{ м}^3/(\text{кВт}\cdot\text{ч})$. При мощности 500 кВт/ч производительность по газу будет $500 \times 0.54 = 270 \text{ м}^3$. В составе газообразных продуктов содержание метана превышает 50%, а углеводов – почти 100%. Если принимать стоимость газового продукта радиационно-термического процесса равным мировой стоимости природного газа около 300 долл/1000 м^3 и стоимости энергии ускоренных электронов ~ 10 цент/(кВт·ч), получаем экономическую эффективность: $\mathcal{E}_\phi^0 = (0.54 \text{ м}^3) \times (0.300 \text{ \$ м}^3) - (0.10 \text{ \$/кВт}\cdot\text{ч}) \times (1 \text{ кВт}\cdot\text{ч}) = 0.062 \text{ \$}$.

Таким образом, при производстве 0.54 м^3 газа и радиационном энергопотреблении 1 кВт·ч условная экономическая эффективность составляет 0.062 \$. Если ускоритель электронов мощностью $P = 500 \text{ кВт}$ будет работать в течение года (около 8000 ч) для производства газа из нефтебитуминозной, породы экономическая эффективность будет составлять: $\mathcal{E}_\phi = (0.062 \text{ \$}) \times (500 \text{ кВт}\cdot\text{ч}) \times (8000 \text{ ч}) = 248000$ долларов США при производстве 2.16 млн м^3 газа стоимостью 648000 долларов США. Эта цифра показывает положительный экономический эффект радиационно-химической технологии. Следует отметить, что наибольшей производительности можно достичь путем повышения эффективности поглощения энергии.

Во всем исследованном интервале времени (10–30 мин) при мощности дозы 470 Гр/с скорость радиационно-термического процесса в 70–75 раз больше, чем скорость термического. При термическом разложении битуминозной породы до 500°C выделяются 90–100 мл/кг жидких продуктов, 6.5 л/кг газообразных продуктов (об%: H_2 30.3, CH_4 56, CO 4.6, C_2H_4 3.4, C_2H_6 6 и C_3H_8 0.15) и 900 г/кг твердого остатка.

Принципиальная технологическая схема радиационно-термической переработки нефтебитумов отличается от термической следующими отличительными признаками:

1) снижение температуры процесса на 200–300 $^\circ\text{C}$,

2) использование источника ионизирующего излучения,

3) использование тепла реактора и экономия органического топлива.

Другое преимущество электронно-лучевой обработки состоит в существенном энергосбережении. Это дает положительный эффект с точки зрения охраны окружающей среды, так как при производстве электроэнергии применяются материалы, являющиеся загрязнителями окружающей среды. Например, употребление каменного угля в тепловых электростанциях приводит к появлению кислотных дождей из-за образования оксидов азота и серы при его сгорании и их последующего попадания в атмосферу с выбросными газами. Для переработки НБП можно применять передвижные установки, оборудованные низкоэнергетическими электронными ускорителями.

Наши опыты показали, что при разложении 100 г НБП получается 17–18 мл жидких продуктов, 80 г твердого остатка и 1.3 л газа, который имеет следующий состав (об%): H_2 30.3, CH_4 56, CO 4.6, C_2H_4 3.4, C_2H_6 6 и C_3H_8 0.15. Радиационный энергоклад составляет 8–10% тепловой энергии, а выход газовых продуктов в 70–80 раз превышает выход газов в чисто термических процессах. Светлые жидкие продукты можно использовать в качестве моторного топлива, газы – как энергетическое топливо, а отработанный песок можно применять в дорожном строительстве. Это открывает новые перспективы для организации технологии получения олефинов и их производных (полимерных материалов) на базе нефтебитуминозных пород. В определенных условиях путем гидрооблагораживания из этих продуктов можно получить высококачественные моторные топлива. Благодаря стойкости к радиационному воздействию нефтебитуминозные породы – незаменимый гидроизоляционный материал, он находит применение в ядерной энергетике для захоронения радиоактивных отходов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Николин И.В.* // Наука – фундамент решения технологических проблем развития России. 2007. № 2. С. 54–55.
2. *Danilova E.A.* // Chem. J. 2008. № 12. P. 34–37.
3. *Ганиева Т.Ф., Абдуллин А.И., Идрисов М.Р.* Современные дорожно-строительные материалы. Казань, 2014. С. 33–34.
4. *Халикова Д.А., Петров С.М., Баширцева Н.Ю.* // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. №3 (16). С. 1–2.
5. *Гольберг И.С.* НБП. Перспективы использования. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1982. С. 48–54.
6. *Онгарбаев Е.К., Иманбаев М., Тилеуберди Е., Головки А.К.* // Горение и плазмохимия. 2017. Т. 15, № 2. С. 148–155.
7. *Таубаева Г.Ж., Буканова С.К., Буканова А.С., Кайрлиева Ф.Б.* // Молодой ученый. 2022. № 11 (406). С. 1–6.
8. *Ишмухамедова Н.К., Шакуликова Г.Т., Каримов О.Х., Шпынева М.А.* // Нефтегазовое дело. 2022. Т. 20, № 2. С. 58–66.
9. *Надиров Н.К., Ширинских А.В., Нуржанова С.Б., Солодова Е.В., Абилмагжанов А.З.* // Вестн. Евразийской науки. 2019. Т. 11, № 3. С. 1–9.
10. *Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А., Мейирова Г.И., Малыбаев К.М.* // Нефть и газ. 2015. № 5. С. 133–138.
11. *Kirkbride C.G.* US Patent 5902554. Appl. Febr. 14, 1997. Publ. May 11, 1999.
12. *Okwuoma O.* // Petrol. Sci. Technol. 1999. Vol. 17, N 1–2. P. 57–65.
13. *Parkinson G.* // Chem. Eng. 2002. Vol. 109, N 5. P. 27–31.
14. *Minoz V.A., Kasperski K.L.* // Petrol. Sci. Technol. 2003. Vol. 21, N 9–10. P. 1509–1529.
15. *Милинчук В.К., Клинипонт Э.Р.* Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
16. *Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Ибадов Н.А.* // ЖПС. 2022. Т. 89, № 3. С. 315–322.
17. *Мустафаев И.И., Джаббарова Л.Ю., Набизаде З.О., Ибадов Н.Э., Ахмедбекова С.Ф.* // ХВЭ. 2013. Т. 47, № 6. С. 449–455.
18. *Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I., Akperov A.S., Mirzayeva A.S.* // J. Radiat. Res. 2022. Vol. 9, N 1. P. 58–63.
19. *Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Мирзаева А.С., Ибадов Н.Я.* // Радиохимия. 2023. Т. 65, № 4. С. 363–371.
20. *Джаббарова Л.Ю., Мустафаева И.И.* // ЖПС. 2018. Т. 85, № 4. С. 686–690.
21. *Джаббарова Л.Ю.* // ХВЭ. 2019. Т. 53, № 6. С. 466–471.
22. *Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I., Ibadov N.A.* // J. Appl. Spectrosc. 2022. Vol. 89. P. 418–425.

Effect of Temperature and Absorbed Dose on the Rate of Formation and Composition of Gaseous Products of Radiolysis of Oil-Bituminous Rock

L. Jabbarova^{a,*}, I. Mustafayev^a, and N. Gasanalieva^b

^a Institute of Radiation Problems ANAS, AZ 1143, Baku

^b State University of Oil and Industry of Azerbaijan

*e-mail: Clala@mail.ru

Received June 24, 2023; revised August 8, 2023; accepted August 12, 2023

The results of study of gas formation at the radiation-thermal transformation of bituminous rocks of Kirmaku fields of Azerbaijan are adduced. The studies were carried out under the influence of γ -radiation and accelerated electrons in a wide range of temperatures (20–500°C), absorbed dose (0–260 kGy), and dose rate (1 and 470 Gy/s). The influence of temperature and adsorbed dose on the gas formation rate and content of products has been established. Estimates of technical and economic indicators of the process are given. The results of these studies allow us to estimate the potential of the radiation-thermal method for producing oil products for various purposes.

Keywords: radiolysis, radiation-thermal transformation, bituminous rocks

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ СЕЗОННЫХ КОЛЕБАНИЙ РАСТВОРЕННОГО ^{137}Cs В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ: ФУКУСИМА И ЧЕРНОБЫЛЬ

© 2023 г. А. В. Коноплев

*Институт радиоактивности окружающей среды Университета Фукусимы, Канаягава 1,
Фукусима, 960-1296 Япония
e-mail: alexeikonoplev@gmail.com*

Поступила в редакцию 05.09.2023, после доработки 20.10.2023, принята к публикации 23.10.2023

Анализ массива доступных данных мониторинга о сезонных колебаниях растворенного радиоцезия аварийного происхождения в водных объектах показывает, что существуют два основных физико-химических механизма, отвечающих за сезонные изменения концентрации растворенного радиоцезия в водных объектах в течение года – температурная зависимость десорбции радиоцезия с взвешенного материала и ионообменная ремобилизация радиоцезия катионами аммония, образующимися при разложении органического вещества в восстановительных условиях при недостатке кислорода. Получено уравнение, описывающее сезонный ход концентрации растворенного радиоцезия в водных объектах с учетом двух основных факторов – температуры воды и комбинированной концентрации основных конкурентных катионов.

Ключевые слова: Фукусима, Чернобыль, ^{137}Cs , реки, пруды, сорбция–десорбция, сезонные колебания.

DOI: 10.31857/S0033831123060126, **EDN:** NUFHYT

ВВЕДЕНИЕ

Изменение во времени концентрации радиоцезия в водных объектах представляет интерес как с точки зрения адекватной оценки доз радиации для населения и биоты, в частности рыб, так и с точки зрения прогнозирования его миграции в окружающей среде, поскольку водная среда является основным долговременным путем распространения радиоактивного загрязнения, включая трансграничный перенос [1]. После аварии на Чернобыльской АЭС (ЧАЭС) в 1986 г. в ряде водных объектов, на которых проводился регулярный мониторинг загрязнения воды ^{137}Cs , были обнаружены регулярные колебания растворенного ^{137}Cs в воде [2–6]. В пределах года максимальные концентрации наблюдались летом, а минимальные – зимой. При этом отношение максимума концентрации растворенного ^{137}Cs к минимуму было в пределах 1.5–3.0. На рис. 1 приведена долговременная динамика растворен-

ного (с 1986 по 1992 г. суммарного – растворенного и взвешенного) ^{137}Cs в водоеме-охладителе (ВО) ЧАЭС в 1986–2014 г. до начала спуска воды в ВО.

Видно, что отношение концентраций растворенного ^{137}Cs в максимуме и минимуме одного календарного года составляет, как правило, 2–3 раза. Аналогичный сезонный ход растворенного чернобыльского ^{137}Cs наблюдался в оз. Форзее в Германии и других водных объектах [2, 4, 7].

После аварии на АЭС Фукусима-1 (АЭС Ф-1) такие же регулярные сезонные вариации концентрации растворенного ^{137}Cs были зафиксированы не только для прудов [8, 9], озер [10] и водохранилищ [11], как в случае радиоцезия чернобыльского происхождения, но и для рек на загрязненной территории [12–15]. Так, на рис. 2 приведены зависимости концентрации растворенного ^{137}Cs в р. Укедо, протекающей по зоне отчуждения АЭС Ф-1 [14].

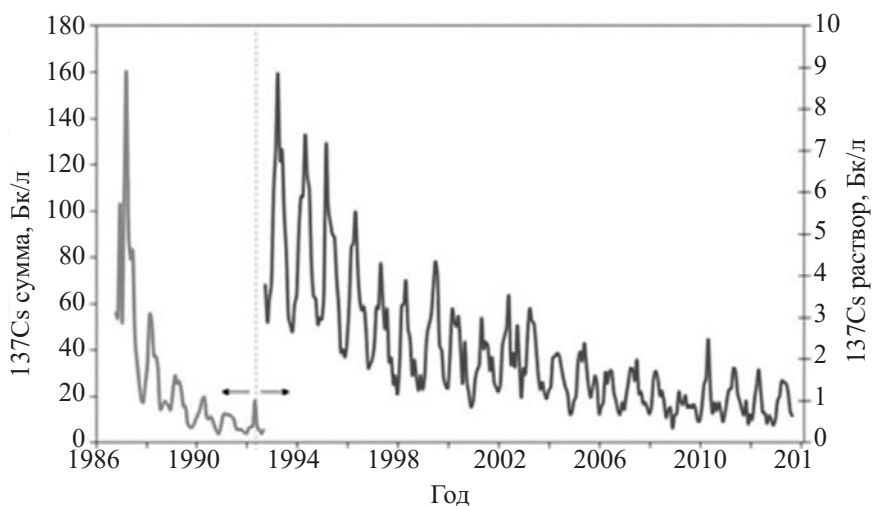


Рис. 1. Регулярные сезонные вариации растворенного ^{137}Cs в водоеме-охладителе (ВО) ЧАЭС в 1993–2014 гг. до начала спуска воды в ВО и суммарного ^{137}Cs (растворенного и на взвеси) в 1986–1992 гг. [5, 6].

Целью настоящего обзора является анализ доступных данных по сезонным вариациям растворенного ^{137}Cs в различных водных объектах загрязненных территорий для определения основных механизмов, отвечающих за это явление, и его параметризации посредством ключевых характеристик среды.

*Ремобилизация радиоцезия
в водоемах катионами аммония*

После аварии на ЧАЭС для объяснения сезонного хода растворенного радиоцезия в озерах и прудах была выдвинута гипотеза о том, что его ремобилизация летом происходит благодаря накоплению ам-

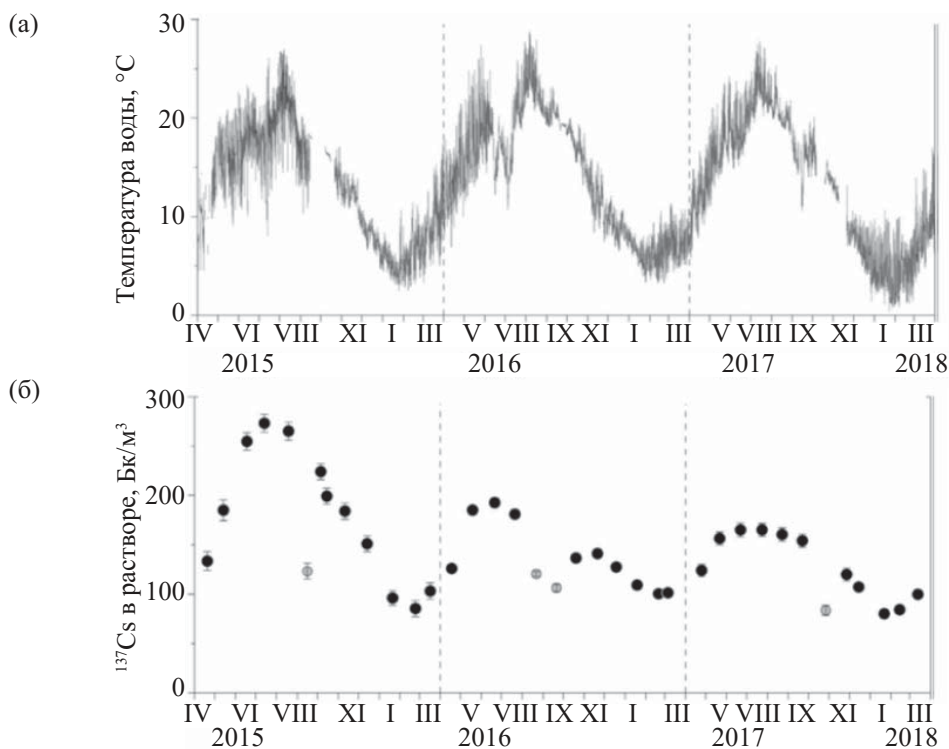


Рис. 2. Временной ход и сезонные вариации температуры воды (а) и растворенного ^{137}Cs (б) в р. Укедо в зоне аварии на АЭС Ф-1 в 2015–2018 гг. [14].

мония в придонной области стратифицированных водоемов в результате разложения органического вещества в восстановительных условиях, т.е. при низкой концентрации растворенного кислорода [2–5]. Сезонные вариации растворенного радиоцезия в озерах, прудах и водохранилищах территорий, загрязненных в результате аварии на АЭС Ф-1, были также объяснены его ремобилизацией катионами аммония, образующимися в результате разложения органического вещества в донных отложениях в восстановительных условиях [8–11]. Действительно, аммоний является наиболее сильным конкурентным ионом радиоцезия за селективные сорбционные места, расположенные в клиновидных краевых областях межпакетных пространств FES (от английского «Frayed Edge Sites») глинистых минералов с кристаллической решеткой 2 : 1. Эффективность аммония в замещении радиоцезия на FES в 5 раз превышает эффективность калия – другого важнейшего конкурентного иона по отношению к радиоцезию [16, 17]. Селективные сорбционные места FES составляют относительно небольшую долю общего количества ионообменных сорбционных мест (от 1 до 5%) для большинства почв и донных отложений [18]. Однако емкости FES большинства минеральных почв и наносов существенно превосходят содержание в почве стабильного и радиоактивного цезия, в том числе в зонах особо высокого загрязнения, поэтому обменный радиоцезий концентрируется на FES [18, 19].

Динамика растворенного радиоцезия в водных объектах определяется изменением его распределения между твердой и жидкой фазами. Наиболее распространенным параметром, используемым для количественного описания распределения радионуклидов в системе почва–вода, является коэффициент распределения K_d , равный отношению равновесных концентраций радионуклида в твердой $[R]_p$ и жидкой $[R]_d$ фазах системы [20,21]:

$$K_d = \frac{[R]_p}{[R]_d} \quad (1)$$

$[R]_p$ включает в себя радиоцезий, входящий в состав горячих частиц (R_h), обменно-сорбированный радиоцезий (R_{ex}) и радиоцезий, фиксированный глинистыми минералами (R_f).

Обменно-сорбированный радиоцезий в любой конкретный момент времени находится в ионооб-

менном квазиравновесии с растворенным радиоцезием, в то время как все формы необменного радиоцезия в обмене с раствором в текущий момент времени не участвуют. Поэтому целесообразно использовать понятие обменного коэффициента распределения K_d^{ex} , равного отношению текущей квазиравновесной концентрации обменного радиоцезия в твердой фазе $[R]_{ex}$ к его концентрации в растворе $[R]_d$ [6, 22, 23]:

$$K_d^{ex} = \frac{[R]_{ex}}{[R]_d} = \alpha_{ex} K_d, \quad (2)$$

где α_{ex} – доля обменной формы радиоцезия в почве или наносах, а K_d – его суммарный коэффициент распределения.

В соответствии с теорией ионного обмена обменный коэффициент распределения ^{137}Cs при постоянной температуре зависит от концентрации в растворе конкурентных по отношению к цезию обменных катионов калия и аммония следующим образом [16, 17, 24]:

$$K_d^{ex} = \frac{RIP^{ex}(K)}{[K^+] + K_c(NH_4/K)[NH_4^+]} \quad (3)$$

где $RIP^{ex}(K)$ – обменный потенциал связывания радиоцезия, свойство почв или наносов, характеризующее их способность селективно сорбировать радиоцезий на центрах FES глинистых минералов [16–19, 25]; $K_c(NH_4/K)$ – коэффициент селективности адсорбции аммония на FES по отношению к калию. Согласно работе [17], для более 100 изученных типов почв и наносов $K_c(NH_4/K) = 5 \pm 2$. Из уравнения (3) следует, что искать корреляции концентрации растворенного ^{137}Cs отдельно с концентрацией калия или аммония бессмысленно в тех случаях, когда оба эти конкурента ^{137}Cs присутствуют в растворе в значимых количествах и имеют сравнимый вклад в десорбцию ^{137}Cs . На рис. 3 приведена зависимость обменного коэффициента распределения ^{137}Cs в воде пруда Фуназава в ближней зоне АЭС Ф-1 от обратной эффективной концентрации конкурентных катионов $([K^+] K_c(NH_4/K)[NH_4^+])^{-1}$. Видно, что в целом эта зависимость подчиняется уравнению (3), хотя отклонение целого ряда экспериментальных точек от теоретической прямой достаточно велико. Две возможные причины таких отклонений достаточно очевидны: 1) нестабильность аммония в пробах воды ввиду его легкой окисляемости кислородом воздуха и 2) существование альтернативного

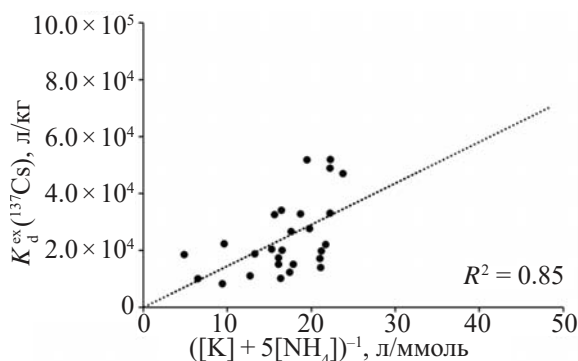


Рис. 3. Зависимость обменного коэффициента распределения ^{137}Cs K_d^{ex} от обратной эффективной концентрации основных конкурентных ионов по отношению к Cs $[\text{K}^+] + 5[\text{NH}_4^+]^{-1}$ для пруда Фуназава в ближней зоне АЭС Ф-1 в 2015–2019 гг. [6, 25].

фактора, влияющего на распределение ^{137}Cs между взвесью и раствором.

Температурная зависимость десорбции ^{137}Cs с взвешенных наносов в раствор

Другим важным фактором, определяющим распределение ^{137}Cs между взвесью и раствором является зависимость его адсорбционно-десорбционного равновесия от температуры воды. Данные, приведенные на рис. 2, указывают на то, что сезонные колебания концентрации растворенного ^{137}Cs в р. Укедо зоны аварии на АЭС Ф-1 происходят синхронно с изменениями температуры воды – с ростом температуры весной/летом наблюдается рост концентрации ^{137}Cs в растворе, а при уменьшении температуры воды осенью/зимой концентрация растворенного ^{137}Cs падает. Аналогичные данные были получены и для других рек зоны аварии на АЭС Ф-1 [12, 15] и водоемов [8–10].

При неизменном составе раствора и характеристик взвеси сезонные изменения температуры воды влияют на скорость ионообменной десорбции ^{137}Cs в соответствии с уравнением Гиббса–Гельмгольца, записанного для обменного коэффициента распределения ^{137}Cs – K_d^{ex} [12, 26]:

$$\frac{\partial \ln K_d^{\text{ex}}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H}{R}, \quad (4)$$

где ΔH – энтальпия десорбции ^{137}Cs с взвеси в раствор при температуре T (К), R – газовая постоянная, равная 8.3 кДж/моль. $\Delta H = -E_A$, где E_A – энергия активации по Аррениусу [27, 28].

В лабораторных исследованиях сорбции–десорбции стабильного Cs на грунтах площадки Хэнфорд (США, штат Вашингтон), где расположены емкости высокоактивных радиоактивных отходов, было показано, что для FES этих грунтов энергия активации десорбции Cs составляет 18 ± 2 кДж/моль [26]. Если принять ряд упрощающих предположений о постоянстве состава воды и незначительности доли десорбированного радиоцезия от его общего содержания на взвеси, температурную зависимость растворенного ^{137}Cs в водоеме в пределах одного календарного года по Аррениусу можно представить в виде уравнения:

$$C(T) \sim (R_d^{\text{ex}})^{-1} = A e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (5)$$

где $C(T)$ – концентрация ^{137}Cs в растворе при температуре T ; A – величина, не зависящая от температуры. В линеаризованном виде эта зависимость может быть записана как:

$$\ln C(T) = B - \frac{E_A}{R} \times \frac{1}{T}, \quad (6)$$

где B – не зависящая от температуры постоянная для заданного состава воды.

Такой подход был применен для анализа сезонных вариаций растворенного ^{137}Cs в реках Абукума и Хирай, протекающим по умеренно загрязненным районам Фукусимской префектуры после аварии на АЭС Ф-1 [12, 15]. Энергия активации десорбции ^{137}Cs с FES для взвеси р. Абукума оказалась равной 19.3 кДж/моль [12], а для взвеси р. Хирай – 34.7 кДж/моль [15]. Этот метод можно использовать и для других доступных данных мониторинга ^{137}Cs в реках загрязненной зоны аварии на АЭС Ф-1, и, в частности, для результатов, опубликованных в работе [29] по девяти рекам в течение года с 2017 по 2018 гг. На рис. 4 приведены зависимости логарифма концентраций растворенного ^{137}Cs в реках ближней зоны АЭС Ф-1 в 2017–2018 гг. от обратной абсолютной температуры воды по данным мониторинга [29].

В целом E_A для более десяти рек Фукусимской префектуры, мониторинг которых осуществлялся после аварии, варьирует в пределах от 16 до

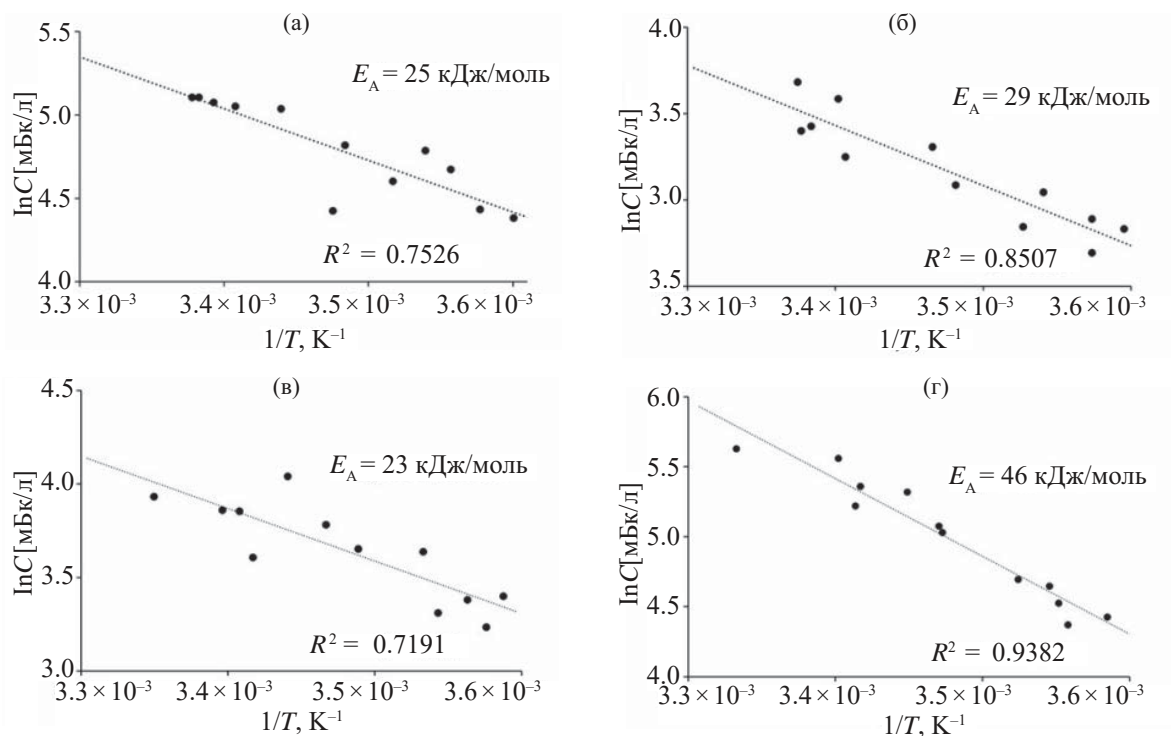


Рис. 4. Зависимости натурального логарифма удельной активности растворенного ^{137}Cs (мБк/л) от обратной абсолютной температуры воды (К) и соответствующие энергии активации десорбции ^{137}Cs с взвеси рек ближней зоны АЭС Ф-1 по данным мониторинга [29]. Реки: (а) Укедо, (б) Такасе, (в) Одака, (г) Маеда.

46 кДж/моль. Тот же подход использовали и для обработки ранее опубликованных данных длительного мониторинга прудов ближней зоны АЭС Ф-1 Инкиозака, Сузуучи и Фуназава [8, 9], E_A для которых получились близкими между собой и равными 16.6, 22.2 и 22.7 кДж/моль соответственно. Эти пруды находятся на незначительном удалении друг от друга (порядка 2–3 км), поэтому естественно предположить, что их наносы обладают близкими свойствами, в том числе в части сорбции радиоцезия [30]. Кроме того, эти значения оказались близки к величине, полученной в лабораторных экспериментальных исследованиях с наносами Хэнфорда [26] – географически достаточно удаленного от Фукусимы района.

Необходимо иметь в виду, что сезонные колебания удельной активности растворенного ^{137}Cs в водных объектах накладываются на долговременный тренд ее снижения за счет более медленных процессов поведения ^{137}Cs в окружающей среде, таких как вертикальная миграция радионуклида в почвах водосбора и донных отложениях, а также трансформа-

ции форм его нахождения, включающие выщелачивание из «горячих» частиц, фиксации («старения») и ремобилизации. Процессы трансформации форм нахождения могут приводить к долговременным изменениям квазиравновесной доли обменного ^{137}Cs в почвах и наносах [6, 8, 20, 22].

Комбинированный учет температурной зависимости десорбции радиоцезия и влияния изменения концентрации катиона аммония в растворе

Зависимости, представленные на рис. 3 и 4, характеризуются серьезным разбросом данных вокруг теоретических прямых. В случае температурной зависимости концентрации растворенного радиоцезия это особенно характерно для прудов, озер и водохранилищ [8–11, 31]. Это может быть обусловлено как вариациями сорбционных свойств взвешенного материала (в обоих случаях), так и изменением состава раствора (в случае температурной зависимости – рис. 4), т.е. взаимным влиянием

изменения состава раствора (концентрации катиона аммония) и температурной зависимости десорбции радиоцезия. Учет влияния обоих факторов на сезонный ход растворенного радиоцезия позволяет объединение или комбинация уравнений (3) и (5) в одно. В этом случае зависимость концентрации растворенного ^{137}Cs C может быть представлена следующим образом:

$$C = D([\text{K}^+] + 5[\text{NH}_4^+])e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (7)$$

где D – постоянная величина, не зависящая ни от температуры воды, ни от гидрохимического состава воды. Или это уравнение может быть записано для температурной зависимости концентрации растворенного радиоцезия, нормированной на эффективную концентрацию конкурентных катионов $[\text{K}^+] + 5[\text{NH}_4^+]$, следующим образом:

$$\frac{C}{[\text{K}^+] + 5[\text{NH}_4^+]} = De^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (8)$$

Достоинством уравнения (8) является тот факт, что учитываются одновременно два основных фактора, определяющих сезонную ремобилизацию радиоцезия в природных водах – зависимость десорбции радиоцезия с взвеси в раствор от температуры воды и рост концентрации катионов аммония в растворе за счет разложения органического вещества в восстановительных условиях при недостатке кислорода.

Необходимо отметить, что реки загрязненной территории после аварии на АЭС Ф-1, как правило, достаточно быстрые и неглубокие. Вследствие этого концентрации аммония в их воде, как правило, пренебрежимо малы, так как он быстро окисляется растворенным в воде кислородом, насыщение которым в таких реках происходит достаточно быстро. Поэтому ярко выраженные сезонные колебания растворенного ^{137}Cs в фукусимских реках объясняются в основном температурной зависимостью десорбции радиоцезия [12]. Определение энергии активации десорбции E_A по температурной зависимости концентрации растворенного радиоцезия в непроточных или малопроточных водоемах может приводить к завышенным расчетным ее значениям вследствие дополнительного влияния концентрации катионов аммония. Такой же эффект может

наблюдаться для рек при отборе проб воды на их застойных участках. По всей видимости, такая ситуация наблюдалась для р. Хирай [12]. Предложенный метод параметризации по уравнениям (7) и (8) позволяет в будущем соотнести влияние описанных двух факторов на сезонный ход растворенного радиоцезия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиоцезий различного происхождения в водных объектах демонстрирует регулярные сезонные вариации: рост его концентрации в растворе летом и падение зимой. Различие максимальных и минимальных концентраций в течение календарного года, как правило, составляет 2–3 раза.

Показано, что существуют два основных механизма, отвечающих за сезонные изменения концентрации растворенного радиоцезия в водных объектах в течение года – температурная зависимость десорбции радиоцезия с взвешенного материала и ремобилизация радиоцезия катионами аммония, образующимися при разложении органического вещества в восстановительных условиях при недостатке кислорода.

Предложены количественные зависимости растворенного радиоцезия в природных водах отдельно от температуры воды и эффективной концентрации основных конкурентных катионов $[\text{K}^+] + 5[\text{NH}_4^+]$.

Получено уравнение, описывающее сезонный ход концентрации растворенного радиоцезия в водных объектах с учетом двух основных факторов – температуры воды и комбинированной концентрации основных конкурентных катионов.

Рекомендовано в дальнейшем для анализа и прогнозирования сезонного хода радиоцезия в растворе водных объектов использовать его нормированную концентрацию на комбинированную концентрацию конкурентных катионов $\frac{C}{[\text{K}^+] + 5[\text{NH}_4^+]}$.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа финансировалась Межуниверситетским центром радиоактивности окружающей среды Япо-

нии ERAN (Университет Цукубы), гранты I-23-11 и I-23-12.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radiological Conditions in the Dnieper River Basin. Vienna: IAEA, 2006. 185 p.
2. Kaminski S., Richter N., Walser M., Lindner G. // *Radiochim Acta*. 1994. Vol. 66/67. P. 433–436.
3. Nasvit O. // Recent Research Activities about Chernobyl NPP Accident in Belarus, Ukraine and Russia. Kyoto: Research Reactor Inst., Kyoto Univ. 2002. P. 74–85.
4. Ries T., Putyrskaya V., Klemt E. // *J. Environ. Radioact.* 2019. Vol. 198. P. 893.
5. Kanivets V., Laptev G., Konoplev A., Lisovyi H., Derkach G., Voitsekhovich O. // Behavior of Radionuclides in the Environment II: Chernobyl / Eds A. Konoplev, K. Kato, S.N. Kalmykov. Singapore: Springer Nature, 2020. P. 349.
6. Konoplev A. // *Toxics*. 2022. Vol. 10. Article 578.
7. Kaminski S., Richter T., Walser M., Lindner G., Schink B. // Freshwater and Estuarine Radioecology: Proc. Int. Seminar. Lisbon, March 21–25, 1994 / Eds G. Desmet, R.J. Blust, R.N.J. Comans, J.A. Fernandez, J. Hilton, A. De Bettencourt. Amsterdam: Elsevier, 1997. P. 141.
8. Коноплев А.В., Вакияма Й., Вада Т., Иванов М.М., Комиссаров М.А., Нанба К. // *Метеорология и гидрология*. 2021. № 5. С. 38.
9. Konoplev A., Wakiyama Y., Wada T., Udy C., Kanivets V., Ivanov M., Komissarov M., Goto A., Nanba K. // *Chemosphere*. 2021. Vol. 265. Article 129058.
10. Matsuzaki S., Tanaka A., Kohzu A., Suzuki K., Komatsu K., Shinohara R., Nakagawa M., Nohara S., Ueno R., Satake K., Hayashi S. // *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 761. Article 143257.
11. Funaki H., Tsuji H., Nakanishi N., Yoshimura K., Sakuma K., Hayashi S. // *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 812. Article 152534.
12. Igarashi Y., Nanba K., Wada T., Wakiyama Y., Onda Y., Moritaka S., Konoplev A. // *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 2022. Vol. 127, N 1. P. 1.
13. Tsuji H., Nishikiori T., Yasutaka T., Watanabe M., Ito S., Hayashi S. // *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 2016. Vol. 121, N 10. P. 2588.
14. Nakanishi T., Sakuma K. // *Chemosphere*. 2019. Vol. 215. P. 272.
15. Nanba K., Moritaka S., Igarashi S. // Behavior of Radionuclides in the Environment III: Fukushima / Eds K. Nanba, A. Konoplev, T. Wada. Singapore: Springer Nature, 2022. P. 137.
16. Wauters J., Madruga M.J., Vidal M., Cremers A. // *Sci. Total Environ.* 1996. Vol. 187. P. 121.
17. Wauters J., Elsen A., Cremers A., Konoplev A., Bulgakov A., Comans R.N.J. // *Appl. Geochem.* 1996. Vol. 11. P. 589.
18. Коноплев А.В., Коноплева И.В. // *Геохимия*. 1999. N 2. С. 207.
19. Konoplev A., Kaminski S., Klemt E., Konopleva I., Miller R., Zibold G. // *J. Environ. Radioact.* 2002. Vol. 58. P. 1.
20. Коноплев А.В. // *Радиохимия*. 2015. Т. 57, № 5. С. 471.
21. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments: Tech. Rep. Ser. no. 472. Vienna: IAEA, 2010. 194 p.
22. Konoplev A.V., Bulgakov A.A., Popov V.E., Bobovnikova Ts.I. // *Analyst*. 1992. Vol. 117. P. 1041.
23. Коноплев А.В., Булгаков А.А. // *Атом. энергия*. 2000. Т. 88, № 2. С. 152.
24. Cremers A., Elsen A., De Preter P., Maes A. // *Nature*. 1988. Vol. 335. P. 247.
25. Konoplev A., Wakiyama Y., Wada T., Igarashi Y., Kanivets V., Nanba K. // Behavior of Radionuclides in the Environment III: Fukushima / Eds K. Nanba, A. Konoplev, T. Wada. Singapore: Springer Nature, 2022. P. 33.
26. Liu C., Zachara J.M., Qafoku O., Smith S. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37. P. 2640.
27. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., 1954. 350 с.
28. Lee S.S., Fenter P., Nagy K.L., Sturchio N.C. // *Nature Commun.* 2017. Vol. 8. Article 15826.
29. Nakanishi T., Funaki H., Sakuma K. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 38. P. 1243.
30. Коноплев А.В., Вакийяма Й., Вада Т., Голосов В.Н., Нанба К., Такасе Ц. // *Вод. ресурсы*. 2018. Т. 45, № 4. С. 433.
31. Funaki H., Sakuma K., Nakanishi T., Yoshimura K., Katengeza E.W. // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 743. Article 140668.

Physicochemical Mechanisms of Dissolved ^{137}Cs Seasonal Variations in Freshwaters: Fukushima and Chernobyl

A. Konoplev*

*Institute of Environmental Radioactivity, Fukushima University,
Fukushima, 960-1296 Japan
e-mail: alexekonoplev@gmail.com

Received September 5, 2023; revised October 20, 2023; accepted October 23, 2023

Analysis of available monitoring data sets on concentrations of accidentally derived dissolved radiocesium in water bodies is indicative of two major physicochemical mechanisms responsible for their seasonal variations in water bodies in the course of the year: temperature dependence of radiocesium desorption from suspended material and ion-exchange remobilization of radiocesium by ammonium cations formed during decomposition of organic matter in anoxic conditions. An equation describing seasonal variations in concentration of dissolved radiocesium in water bodies has been derived accounting for two factors: water temperature and combined concentration of key competing cations.

Keywords: Fukushima, Chernobyl, ^{137}Cs , rivers, ponds, sorption–desorption, seasonal variations.