

ISSN 0033-8311

Том 66, Номер 4

Июль — Август 2024

РАДИОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 4, 2024

Кристаллическая структура новых иодацетатоуранилатов $R[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$ ($R = Sr$ или Ba) <i>Л. Б. Серезкина, М. С. Григорьев, Д. С. Митина, В. Н. Серезкин</i>	307
Исследование совместного влияния железа(III) и борной кислоты на состояние рутения-106 в водных растворах <i>О. Б. Коренькова, А. В. Радкевич, В. В. Торопова, Е. М. Дашук</i>	314
Влияние ионной жидкости на экстракцию лантанидов(III) из азотнокислых растворов фосфорилсодержащими подандами <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, В. Е. Баулин, Д. В. Баулин</i>	322
Термическая стабильность дибензо-21-краун-7 и его раствора в 1,2-дихлорэтано при контакте с диоксидом азота <i>А. М. Кощеева, К. В. Шеламов, А. В. Родин, А. В. Ананьев</i>	328
Локализация иода и карбонатного комплекса уранила на металлсодержащих глинистых материалах из водных сред <i>Е. П. Красавина, К. В. Мартынов, К. Г. Арзуманова, А. В. Гордеев, А. Ю. Бомчук, В. О. Жаркова, С. А. Кулюхин</i>	336
Сорбент на основе оксидов марганца(III, IV) марки МДМ: получение, сорбционные характеристики и применение для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов стронция и радия <i>В. В. Милютин, О. А. Кононенко, Н. А. Некрасова</i>	345
Определение ^{137}Cs в природных и сточных водах с использованием ферроцианидных сорбентов на различных носителях: сравнительный анализ <i>А. В. Воронина, А. К. Суетина</i>	352
Автоматизированный синтез [N -метил- ^{11}C]холина – радиофармпрепарата для ПЭТ диагностики опухолей <i>Д. Д. Ваулина, О. Ф. Кузнецова, В. В. Орловская, О. С. Федорова, Р. Н. Красикова</i>	364
Получение меченного тритием дексаметазона фосфата и его применение для оценки аффинности лигандов к рецепторам глюкокортикоидов <i>Г. А. Бадун, Е. М. Жидкова, М. Г. Чернышева, А. Д. Еникеев, М. Г. Якубовская, Е. А. Лесовая</i>	371
Влияние ионизирующего излучения на физико-химические и эксплуатационные свойства дизельного топлива с добавлением толуола <i>Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев, А. С. Мирзаева, Н. А. Ибадов</i>	379
Метод сопряженных процессов при изучении диффузии элементов РАО в поровом растворе глинистых материалов <i>К. В. Мартынов, Е. В. Захарова</i>	388
К определению $^{239,240}Pu$ в воде Каспийского моря по сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида донными отложениями <i>Н. А. Бакунов, А. О. Аксенов</i>	399
Некролог	405

CONTENTS

Vol. 66, № 4, 2024

Crystal Structure of New Iodacetatouranylates $R[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$ (R = Sr or Ba) <i>L. B. Serezhkina, M. S. Grigoriev, D. S. Mitina, and V. N. Serezhkina</i>	307
Influence of Iron(III) Hydroxo Forms and Boric Acid on the State of Ruthenium-106 in Aqueous Solutions <i>V. Karankova, A. Radkevich, V. Torapava, and A. Dashouk</i>	314
Effect of Ionic Liquid on the Extraction of Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions with Phosphoryl-Containing Podands <i>A. N. Turanov, V. K. Karandashev, V. E. Baulin, and D. V. Baulin</i>	322
Thermal Stability of Dibenzo-21-Crown-7 and Its Solution in 1,2-Dichloroethane in Contact with Nitrogen Dioxide <i>A. M. Koscheeva, K. V. Shelamov, A. V. Rodin, and A. V. Ananiev</i>	328
Localization of Iodine and Uranyl Carbonate Complex on Metal-Containing Clay Materials from Aqueous Media <i>E. P. Krasavina, K. V. Martynov, K. G. Arzumanova, A. V. Gordeev, A. Yu. Bomchuk, V. O. Zharkova, and S. A. Kulyukhin</i>	336
Sorbent Based on Manganese(III, IV) Oxides of the MDM Brand: Preparation, Sorption Characteristics and Application for Purification of Liquid Radioactive Waste from Strontium and Radium Radionuclides <i>V. V. Milyutin, O. A. Kononenko, and N. A. Nekrasova</i>	345
Determination of ^{137}Cs in Natural Water and Waste Streams using Ferrocyanide Sorbents based on Various Supports: A Comparative Analysis <i>A. V. Voronina and A. K. Suetina</i>	352
Automated Synthesis of [<i>N</i> -Methyl- ^{11}C]choline, Radiopharmaceutical for Tumor Imaging by PET <i>D. D. Vaulina, O. F. Kuznetsova, V. V. Orlovskaya, O. S. Fedorova, and R. N. Krasikova</i>	364
Preparation of Tritium Labeled Dexamethasone Phosphate and Its Application to Assess the Affinity of Ligands to Glucocorticoid Receptors <i>G. A. Badun, E. M. Zhidkova, M. G. Chernysheva, A. D. Enikeev, M. G. Yakubovskaya, and E. A. Lesovaya</i>	371
Influence of Ionizing Radiation on Physicochemical and Operational Properties of Diesel Fuel with the Added Toluene <i>L. Y. Jabbarova, I. I. Mustafaev, A. S. Mirzaeva, and N. A. Ibadov</i>	379
Method of Coupled Processes in Studying Diffusion of Radioactive Waste Elements in the Pore Solution of Clay Materials <i>K. V. Martynov and E. V. Zakharova</i>	388
Determination of $^{239,240}Pu$ in Caspian Sea Water Using the Sorption-Diffusion Model of the Radionuclide Uptake by Bottom Sediments <i>N. A. Bakunov and A. O. Aksenov</i>	399
Obituary	405

УДК 548.31

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ ИОДАЦЕТАТОУРАНИЛАТОВ $R[UO_2(CH_2ICO_2)_3]_2 \cdot 2CH_2ICO_2H \cdot 4H_2O$ ($R = Sr$ ИЛИ Ba)

© 2024 г. Л. Б. Серезкина^{a*}, М. С. Григорьев^b, Д. С. Митина^a, В. Н. Серезкин^a^aСамарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,
443011 Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., д. 31, корп. 4, 119071 Москва, Россия

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Получена 22.05.2024, после доработки 15.07.2024, принята к публикации 15.07.2024

Проведены синтез, ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование кристаллов $R[UO_2(mia)_3]_2 \cdot 2Hmia \cdot 4H_2O$, где $R = Sr^{2+}$ (I) или Ba^{2+} (II), а mia – моноиодацетат-ион $CH_2ICO_2^-$. Комплексам $[UO_2(mia)_3]^-$ отвечает кристаллохимическая формула $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia$. Установлено, что общей особенностью I и II является наличие трехъядерных электронейтральных кластеров $\{R[UO_2(mia)_3]_2(Hmia)_2(H_2O)_2\}$. В центрах кластеров находятся тригональные додекаэдрические RO_8 , половина атомов кислорода которых принадлежит четырем разным анионам mia двух комплексов $[UO_2(mia)_3]^-$. Кроме того, каждый атом R координирует атомы кислорода двух молекул воды и карбонильные атомы кислорода двух молекул $Hmia$. С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий в структуре I.

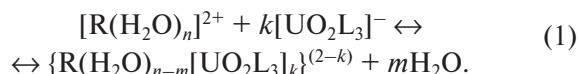
Ключевые слова: комплексы уранила, иодацетаты, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле

DOI: 10.31857/S0033831124040019

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, взаимодействие ионов уранила UO_2^{2+} с анионами алифатических монокарбоновых кислот L^- чаще всего приводит к образованию моноядерных ацидокомплексов $[UO_2L_3]^-$ [1–3]. В таких комплексах карбоксилат-ионы реализуют бидентатно-циклический тип координации, поэтому атомы U(VI) проявляют координационное число (КЧ) 8. Реальным примером вещества, содержащего такие комплексы, может служить $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$ [4]. Именно на примере ацетатоуранилата натрия было впервые установлено, что в кубическом 3D каркасе этой структуры каждый ион $[UO_2(CH_3COO)_3]^-$ координирует три катиона Na^+ , при этом каждый ион Na^+ , имеющий КЧ 6, связывает по три уранилацетатных комплекса $[UO_2(CH_3COO)_3]^-$. Позднее была охарактеризована обширная группа карбоксилатов уранила, в которых роль компенсаторов заряда играли октаэдрические аквакомплексы $[R(H_2O)_6]^{2+}$, где $R = Mg, Ni, Fe$ и некоторые другие катионы [5, 6]. В кристаллах таких уранилкарбоксилатов тоже имеются 3D каркасы, в которых катионы $[R(H_2O)_6]^{2+}$ и анионы $[UO_2L_3]^-$ связаны за счет электростатических взаимодействий и водородных связей. Результаты исследования карбоксилатоуранилатов некоторых других двухвалентных металлов, в частности, Sr и Ba , позволили предположить [7, 8], что в водных растворах, содержащих аквакатионы

$[R(H_2O)_n]^{2+}$ и трикарбоксилатные анионы $[UO_2L_3]^-$, существует динамическое равновесие между моно- и гетероядерными комплексами, которое в общем случае можно упрощенно описать уравнением



Согласно уравнению (1), состав и строение кристаллов, возникающих при изотермическом испарении указанных растворов, зависят от природы катионов R^{2+} и карбоксилатных лигандов L^- . Например, в ацетатсодержащих растворах равновесие (1) обычно сдвинуто влево, так как кристаллизующиеся соединения построены из моноядерных комплексов $[UO_2(CH_3COO)_3]^-$ и $[R(H_2O)_n]^{2+}$ в соотношении 2 : 1 (например, при $R = Be$ [9], Ni [5], Mg, Co и Zn [10]). Однако в некоторых случаях, в частности, при $R = Sr$, кристаллизующиеся соединения помимо моноядерных комплексов содержат трех- или пятиядерные комплексы, соответствующие равновесию (1), причем такие гетероядерные комплексы $\{Sr(H_2O)_4[UO_2(L)_3]_2\}$ и $\{Sr[UO_2(L)_3]_4\}^{2-}$ образуются не только при $L =$ ацетат, но и при $L = n$ -бутират [7]. Кроме превращений, соответствующих равновесию (1), при кристаллизации указанных растворов возможны и другие типы супрамолекулярных перегруппировок. Например, в кристаллических соединениях $KR_2(H_2O)_8[UO_2L_3]_5$, где $R = Sr$ или

Ва, а L — пропионат, обнаружены уникальные восьми-ядерные кластеры [8]. Имеющиеся данные позволяют предположить, что образование электронейтральных гетероядерных кластеров состава $\{R(H_2O)_x[UO_2L_3]_2\}$, содержащих в качестве L анионы фульвокислот, может способствовать миграции урана в биосфере.

Целью данной работы явилось исследование особенностей строения впервые полученных $Sr[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$ (I) и $Ba[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$ (II), которые содержат в своем составе моноиодацетат-ионы CH_2ICOO^- (далее — mia). Из-за присутствия в составе этих веществ ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} планировалось проверить предположение о наличии в их структурах гетероядерных кластеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. В водный раствор моноиодуксусной кислоты (0.558 г (3 ммоль) в 10 мл воды) вносили навеску оксида урана(VI) (0.143 г, 0.5 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Затем приливали 10 мл водного раствора гексагидрата хлорида стронция

(1.335 г, 5 ммоль). Полученный ярко-желтый раствор (pH 2) оставляли для медленной кристаллизации на воздухе при комнатной температуре. Через 6–7 сут выделялись желтые кристаллы состава I.

Найдено, %: U 23.5; вычислено для $Sr[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$, %: U 21.81. Выход около 55%.

Замена хлорида стронция на нитрат бария (1.305 г, 5 ммоль) приводила к выделению кристаллов состава II.

Найдено, %: U 21.9; вычислено для $Ba[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$, %: U 21.34. Выход около 61%.

ИК спектры соединений записаны на Фурье-спектрометре ФТ-801 в диапазоне 4000–500 cm^{-1} . Измерения проводили при комнатной температуре. Образцы для измерений готовили по стандартной методике прессованием тонкодисперсной смеси соединения с KBr. Содержание исследуемого вещества в матрице составляло около 1%. В табл. 1 приведены волновые числа максимумов основных полос поглощения и их предполагаемое отнесение, сделанное с учетом литературных данных [11, 12].

Таблица 1. Волновые числа и отнесение колебаний в ИК спектрах $Sr[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$ (I) и $Ba[UO_2(CH_2ICOO)_3]_2 \cdot 2CH_2ICOOH \cdot 4H_2O$ (II)

Волновое число, cm^{-1}		Отнесение
I	II	
3645 сл. 3443 ср. ш.	3389 ср. ш.	$\nu(H_2O)$
3052 сл.	3050 сл.	$\nu_{as}(CH_2), \nu(OH)_{Hmia}$
2989 сл.	2953 сл.	$\nu_s(CH_2), \nu(OH)_{Hmia}$
1684 с.	1692 ср.	$\nu_{as}(COO)_{Hmia}$
1630 ср.	1614 ср.	$\delta(H_2O)$
1546 с.	1545 с.	$\nu_{as}(COO)_{mia}$
1444 с.	1444 с.	$\nu_s(COO)_{mia}, \nu_s(C-C)$
1396 ср.	1397 ср.	$\delta(CH_2)_{sciss}, \delta(C-IH), \delta(OH)_{Hmia(op)}$
1282 ср. 1254 сл.	1279 сл. 1259 сл.	$\nu(COO)_{Hmia(op)}$
1168 ср.	1169 ср.	$\delta(CH_2)_{twist}, \delta(CH_2)_{rock}$
1160 ср.	1160 ср.	$\nu(COO)_{Hmia(ip)}$
1095 ср.	1091 ср.	$\delta(CHI)_{twist}, \delta(CHI)_{rock}$
948 сл.	948 сл.	$\nu(CC)$
929 с.	927 с. 912 с.	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$
844 сл.	844 сл.	$\gamma(OH)_{Hmia(ip)}$
779 сл.	779 сл.	$\nu(C-C), \nu(C-O)$
688 с.	686 с.	$\nu(C-I), \delta(CO_2)_{sciss}$
622 сл.	635 сл.	$\delta(C-CH)_{rock}$

Примечание. с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, ш. — широкая; Hmia — иодуксусная кислота, mia — иодацетат-ион; sciss — ножничные, twist — крутильные, rock — маятниковые, op — внеплоскостные, ip — плоскостные.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Apex II при 100(2) К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [13]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программ TWINABS [14] для двойникового кристалла **I** и SADABS [15] для **II**. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS 97 [16]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018 [17]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. При уточнении структуры **I** использовали только рефлексы, относящиеся к основному домену. Атомы Н групп CH_2I размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$. Атомы Н карбоксильных групп и молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности. В структуре **I** их координаты были фиксированы, в структуре **II**

они уточнены с ограничением расстояний О–Н и углов Н–О–Н.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недостоверности для кристаллов **I**, **II** приведены в табл. 2, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO_8 – в табл. 3. Координационные числа (КЧ) атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [18]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2348467 и 2348266 для **I** и **II** соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошее разрешение ИК спектров и высокая интенсивность основных полос поглощения позволяют отнести их к определенным типам колебаний молекул и групп: $-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_2$, CH_2ICOON , H_2O , входящих в состав соединений. ИК спектры

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $\text{M}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{ICOON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Sr}$, Ba)

Параметр	$\text{M} = \text{Sr}$	$\text{M} = \text{Ba}$
Сингония, пространственная группа, Z	Моноклинная, $C2/c$, 4	Моноклинная, $P2_1/c$, 4
a , Å	26.450(6)	18.8361(11)
b , Å	12.259(2)	12.0847(7)
c , Å	18.789(4)	20.5021(12)
β , град	131.328(7)	93.729(2)
V , Å ³	4575.0(16)	4657.0(5)
D_x , г/см ³	3.167	3.182
μ , мм ⁻¹	13.694	13.148
$F(000)$	3840	3912
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073	
Размер образца, мм	0.16 × 0.04 × 0.03	0.10 × 0.08 × 0.08
θ_{max} , град	27.270	29.999
Область h, k, l	$-26 < h < 25$ $-15 < k < 15$ $-24 < l < 24$	$-26 < h < 26$ $-16 < k < 17$ $-28 < l < 28$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), R_{int}/c $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	16011/5040, 0.1477/2432	81083/13533, 0.1495/7724
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
Число уточняемых параметров	246	514
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0964P)^2]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)]$
wR_2 по N_1	0.2212	0.1003
R_1 по N_2	0.0923	0.0523
S	0.970	0.999
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	2.526/–3.125	1.719/–2.343

Таблица 3. Основные длины связей и валентные углы полиэдра UO_8 в структурах $\text{Sr}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{ICOON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{ICOON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II)

Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%^*$	Угол	$\omega, \text{град}$
Структура I				
Гексагональная бипирамида U1O_8				
U1–O1	1.757(14)	22.18	O2 U1 O1	179.3(8)
U1–O2	1.752(14)	21.83	O6 U1 O5	52.6(5)
U1–O3	2.493(14)	9.18	O6 U1 O7	69.1(5)
U1–O4	2.495(14)	9.06	O7 U1 O8	52.0(4)
U1–O5	2.453(14)	9.43	O8 U1 O3	66.9(5)
U1–O6	2.444(14)	9.63	O5 U1 O4	67.0(5)
U1–O7	2.456(13)	9.53	O3 U1 O4	52.6(5)
U1–O8	2.482(15)	9.15		
Структура II				
Гексагональная бипирамида U1O_8				
U1–O1	1.760(7)	21.81	O2 U1 O1	178.8(3)
U1–O2	1.759(7)	22.11	O6 U1 O5	51.8(2)
U1–O5	2.505(6)	9.03	O10 U1 O9	52.1(2)
U1–O6	2.482(7)	9.21	O5 U1 O10	68.2(2)
U1–O7	2.455(7)	9.45	O7 U1 O6	66.5(2)
U1–O8	2.445(7)	9.73	O8 U1 O9	68.6(2)
U1–O9	2.479(7)	9.29	O8 U1 O7	52.9(2)
U1–O10	2.473(6)	9.38		
Гексагональная бипирамида U2O_8				
U2–O3	1.763(7)	22.01	O4 U2 O3	179.1(3)
U2–O4	1.767(6)	21.75	O14 U2 O15	67.9(2)
U2–O11	2.472(7)	9.29	O15 U2 O16	52.5(2)
U2–O12	2.475(6)	9.33	O16 U2 O11	67.8(2)
U2–O13	2.498(6)	9.06	O11 U2 O12	52.0(2)
U2–O14	2.452(6)	9.61	O14 U2 O13	52.4(2)
U2–O15	2.456(6)	9.52	O12 U2 O13	68.1(2)
U2–O16	2.465(6)	9.43		

Примечание. * Ω – телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π стерадиан), под которым общая грань полиэдров ВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

соединений **I** и **II** близки во всем исследованном диапазоне частот, что отвечает как аналогичному составу соединений, так и сходству их кристаллического строения. Начиная с высоко характеристических валентных колебаний иодацетатогрупп, максимумы полос поглощения в спектрах либо совпадают, либо их различие не превышает нескольких обратных сантиметров. Полосы поглощения при 1684 (**I**) и 1692 (**II**) см^{-1} отвечают антисимметричному валентному колебанию неионизированной иодуксусной кислоты [11]. Иодуксусной кислоте отвечает также группа полос, обусловленная плоскостными и внеплоскостными валентными и деформационными колебаниями карбоксильной группы ([11], табл. 1). Антисимметричные и симметричные валентные колебания иодацетатионов проявляются в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям (табл. 1). Полосы

поглощения антисимметричного валентного колебания иона уранила наблюдаются при 929 (**I**) и 927, 912 см^{-1} (**II**). Появление хорошо разрешенного дублета $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ в спектре бариевого комплекса (табл. 1), по-видимому, связано с наличием в его структуре двух кристаллографически разных атомов U. Присутствию молекул воды в составе соединений отвечают поглощение при 3645–3443 (**I**) и 3389 см^{-1} (**II**) (валентное колебание) в виде широких диффузных полос и поглощение в виде узких полос с максимумами при 1630 (**I**) и 1614 см^{-1} (**II**) (деформационное колебание).

Изученные кристаллы $\text{R}[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{ICOON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отличаются только природой двухзарядного катиона R, однако они оказались неизоструктурными, поскольку принадлежат к разным пространственным группам моноклинной сингонии. Не исключено, что это различие вызвано разной

природой анионов (хлорид или нитрат) — компенсаторов заряда ионов R^{2+} , присутствовавших в маточных растворах в процессе кристаллизации. Так, при $R = Sr^{2+}$ (I) и Ba^{2+} (II) кристаллы относятся соответственно к пространственным группам $C2/c$ и $P2_1/c$ (табл. 2). В связи с этим отметим, что только атомы Sr в структуре I занимают частные позиции 4(e) с точечной симметрией C_2 . Атомы всех остальных элементов располагаются только по общим позициям (8(f) в I и 4(e) в II) с точечной симметрией C_1 .

Все три кристаллографически разных атома урана (один в I и два в II), по данным метода пересекающихся сфер [18], имеют КЧ 8 и образуют координационные полиэдры (КП) UO_8 в виде гексагональных бипирамид. На главной оси этих бипирамид находятся атомы кислорода почти линейных и равноплечных ионов UO_2^{2+} , для которых значения $d(U=O)$ лежат в области 1.751–1.767 Å (в среднем 1.759(5) Å, табл. 3). В экваториальной плоскости всех бипирамид находятся атомы кислорода бидентатно-циклических анионов mia , для которых значения $d(U-O)$ изменяются от 2.444 до 2.505 Å, в среднем 2.471(19) Å (табл. 3). По отношению к ионам уранила все девять кристаллографически неэквивалентных анионов mia имеют одинаковый тип координации $B^{01}-4$, и поэтому одноядерным комплексам $[UO_2(mia)_3]^-$ (согласно работе [19]) соответствует кристаллохимическая формула $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia$. Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана(VI) в соединениях I и II находится в диапазоне 9.33–9.39 Å³ (в среднем 9.37(3) Å³) и в пределах σ согласуется со средней величиной 9.2(2) Å³ для атомов U(VI) в КП UO_n при $n = 5-8$ [20].

По данным метода пересекающихся сфер [18] атомы R в структурах I и II имеют одинаковое КЧ 8. Однако ПВД этих атомов имеют разное число граней (10 и 12 соответственно при $R = Sr$ и Ba) и, как следствие, разный состав: SrO_8H_2 и BaO_8H_3I . Восемь граней ПВД, которые эквивалентны связям R–O, «видны» из ядер атомов R под телесными углами Ω в диапазоне 10–14% от полного телесного угла, равного 4π стерadian. Этим же граням отвечают контакты с $d(Sr-O)$ и $d(Ba-O)$ в диапазонах 2.54–2.64 и 2.71–2.78 Å. В то же время граням ПВД, которые эквивалентны невалентным взаимодействиям R/Z ($Z = H$ или I, слэш указывает наличие общей грани у ПВД атомов R и Z), отвечают длинные контакты с $d(Sr-H) = 3.77$ Å или $d(Ba-H)$ в диапазоне 3.12–3.79 Å и $d(Ba-I) = 4.11$ Å, а также маленькие Ω в области от 0.01 до 1.78%.

При отнесении КП RO_8 к определенному геометрическому типу использовали «упрощенные» ПВД, которые не учитывают невалентные взаимодействия R/Z. Согласно полученным данным, «упрощенные» ПВД атомов Sr и Ba относятся к одному и тому же комбинаторно-топологическому типу (КТТ) $\{4^45^4\}$. В символе КТТ строчные числа указывают число вершин у грани, а надстрочные — общее число соответствующих граней. Для «упрощенных» ПВД определяется также топологический тип вершин (ТТВ) $\{3/12\}$. В обозначении ТТВ

первое число указывает ранг вершины (число ребер ПВД, пересекающихся в вершине), а второе (после слеша) — общее количество таких вершин. Так, запись $\{3/12\}$ означает, что ПВД RO_8 имеют 12 вершин третьего ранга. Поскольку «упрощенные» ПВД дуальны КП (число вершин одного полиэдра равно числу граней другого и наоборот), то ТТВ одновременно характеризует тип и число граней КП. Так, запись $\{3/12\}$ указывает, что соответствующий КП RO_8 имеет 12 треугольных граней, т.е. представляет собой тригональный додекаэдр.

В структурах I и II половина из 8 атомов кислорода каждого додекаэдра RO_8 принадлежит четырем разным анионам mia двух соседних комплексов $[UO_2(mia)_3]^-$. Кроме того, каждый катион R^{2+} координирует атомы кислорода двух молекул воды и карбонильные атомы кислорода двух молекул $Hmia$. В итоге в изученных кристаллах образуются гетероядерные электронейтральные кластеры состава $\{R[UO_2(mia)_3]_2(Hmia)_2(H_2O)_2\}$ (рис. 1, 2), между которыми находятся две внешнесферные молекулы воды, участвующие в образовании водородных связей с указанными кластерами. Экваториальные плоскости двух ионов уранила каждого кластера располагаются под углом $\approx 76^\circ$ в комплексе I и $\approx 75^\circ$ в комплексе II.

Для структуры I установлены координаты всех атомов, поэтому для количественной оценки межмолекулярных невалентных взаимодействий можно использовать метод молекулярных ПВД [21], реализованный в комплексе программ Topos-Intermol. Отметим, что в рамках этого метода обязательно учитывается ранг граней (РГ) ПВД, равный минимальному числу химических связей, соединяющих атомы, ПВД которых имеют общую грань. В зависимости от числа таких связей грани относятся к одному из трех возможных типов: химическим связям (при РГ = 1) и невалентным внутримолекулярным (при РГ > 1) или межмолекулярным (при РГ = 0) взаимодействиям. Существенно, что этот метод учитывает все возможные типы невалентных контактов, а не только те, которые принято считать важными или значимыми. Поскольку в комплексе I содержатся атомы 6 разных элементов, то теоретически между ними возможен 21 тип межатомных контактов. Однако, согласно полученным данным, в структуре I реализуются только 9 типов межмолекулярных контактов с РГ = 0 (табл. 4).

Основной вклад во взаимное связывание трехядерных кластеров в структуре I вносят водородные связи (контакты Н/О и Н/И) и дисперсионные взаимодействия (контакты Н/Н, И/И и О/И), на которые приходится соответственно ≈ 57 и $\approx 39\%$ общей площади поверхности молекулярных ПВД (0S , табл. 4). Остальные типы взаимодействий (Н/С, С/О, С/И и О/О), на которые в сумме приходится около 4% 0S , играют незначительную роль в организации супрамолекулярной структуры I. Отметим также, что в отличие от ранее охарактеризованных одноядерных комплексов уранила с ионами mia , галогенные связи [22–24] $U=O \cdots I-C$,

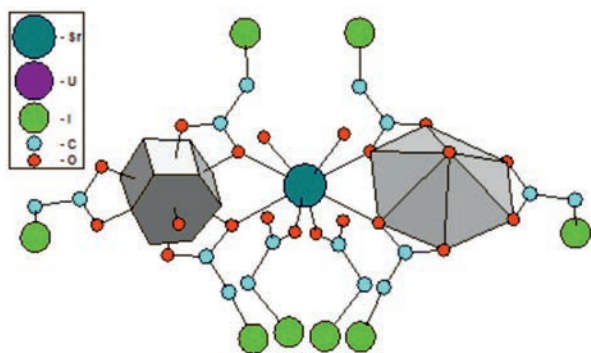


Рис. 1. Строение трехъядерного кластера $\{Sr[UO_2(mia)_3]_2(Hmia)_2(H_2O)_2\}$. Для упрощения рисунка атомы H не указаны. Для правого атома U(VI) в кластере показан КП (гексагональная бипирамида), а для левого – соответствующий ПВД (гексагональная призма).

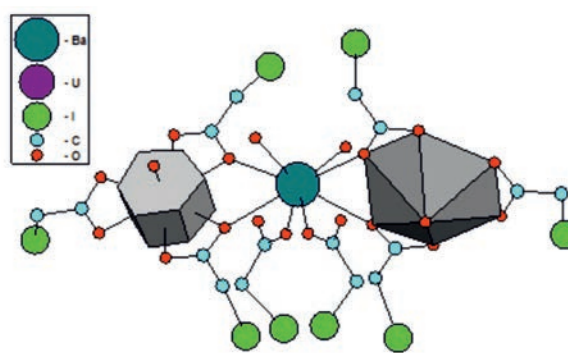


Рис. 2. Строение трехъядерного кластера $\{Ba[UO_2(mia)_3]_2(Hmia)_2(H_2O)_2\}$. Для упрощения рисунка атомы H не указаны. Для правого атома U(VI) в кластере показан КП (гексагональная бипирамида), а для левого – соответствующий ПВД (гексагональная призма).

Таблица 4. Характеристики межмолекулярных невалентных взаимодействий в структуре $Sr[UO_2(CH_2ICO_3)_3]_2 \cdot 2CH_2ICO_3 \cdot 4H_2O$ (I)*

Контакт A/Z	$k_{A/Z}$	$d, \text{\AA}$	$S_{AZ}, \text{\AA}^2$	$\Delta, \%$
H/H	98	1.73–4.43	156.86	17.17
H/O	140	1.80–5.10	330.65	36.19
H/I	84	3.33–4.96	189.53	20.74
H/C	28	3.19–4.11	5.71	0.63
C/O	16	3.46–3.97	7.88	0.86
C/I	8	3.67–4.86	7.87	0.86
O/I	32	3.91–5.13	65.38	7.15
O/O	24	3.11–4.45	13.63	1.49
I/I	38	3.50–5.30	136.25	14.91
сумма	468	1.73– 5.30	913.77	100.00

Примечание. * $k_{A/Z}$ – общее число граней ПВД с $PG = 0$; d – диапазон соответствующих межатомных расстояний A–Z; I_{AZ} – общая площадь всех граней указанного типа у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества; Δ_{AZ} – парциальный вклад соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра $^0S = \sum S_{AZ}$ молекулярного ПВД (указан в нижней строке).

в которых роль акцептора галогенной связи играет один из атомов кислорода иона уранила, в кристаллах I отсутствуют ($d_{\min}(O \cdots I) > 3.9 \text{ \AA}$). Возможно, что этот результат является следствием успеха конкурирующих более многочисленных водородных связей.

Заметим, что в родственной структуре II не удалось установить позиции атомов H молекул воды, которые в трехъядерных кластерах $\{Ba[UO_2(mia)_3]_2(Hmia)_2(H_2O)_2\}$ координированы ионами бария или располагаются между кластерами. Однако имеющиеся данные позволяют считать, что основные особенности супрамолекулярной структуры кристаллов II и I принципиально не отличаются.

В целом полученные данные о строении комплексов I и II являются дополнительным свидетельством образования гетероядерных кластеров в структурах карбоксилатуранилатов, содержащих в своем составе ионы стронция или бария.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (номер проекта 122011300061-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. // Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 266. P. 69.
- Lermontov A.S., Lermontova E.K., Wang Y.Y. // Inorg. Chim. Acta. 2009. Vol. 362. P. 3751.

3. Ramos Silva M., Matos Beja A., Paixao J.A., Alte da Veiga L., Martin-Gil J. // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 1999. Vol. 55. P. 2039.
4. Zachariasen W.H., Plettinger H.A. // *Acta Crystallogr.* 1959. Vol. 12. P. 526.
5. Zalkin A., Ruben H., Templeton D.H. // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 1982. Vol. 38. P. 610.
6. Anisimova N., Hoppe R., Serafin M. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. Vol. 623. P. 35.
7. Savchenkov A.V., Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // *CrystEngComm*. 2015. Vol. 17. P. 740.
8. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Abdulmyanov A.R., Fedoseev A.M., Savchenkov A.V., Stefanovich S.Yu., Serezhkina L.B. // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. P. 7151.
9. Клепов В.В., Вологжанина А.В., Сerezькина Л.Б., Сerezькин В.Н. // *Радиохимия*. 2012. Т. 54. № 6. С. 500. <https://doi.org/10.1134/S1066362213010074> (Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. // *Radiochemistry*. 2013. Vol. 55. № 1. P. 36.).
10. Klepov V.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B., Karasev M.O., Virovets A.V., Serezhkin V.N. // *Polyhedron*. 2013. Vol. 61. P. 137.
11. Katon J.E., Carll T.P. // *J. Mol. Struct.* 1971. Vol. 7. P. 391.
12. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, 2009. Parts A, B.
13. *SAINT-Plus* (Version 7.68). Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2007.
14. Sheldrick G.M. *TWINABS*. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2012.
15. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. Vol. 48. Part 1. P. 3.
16. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 2008. Vol. 64. N 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
17. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. Сerezькин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // *ЖХХ*. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
19. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu. // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 2009. Vol. 65. N 1. P. 45.
20. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Appl. Solid State Chem.* 2018. N 2. P. 2. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>
21. Serezhkin V.N., Yu L., Savchenkov A.V. // *Cryst. Growth Des.* 2022. Vol. 22. N 11. P. 6717. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00884>
22. Сerezькина Л.Б., Митина Д.С., Вологжанина А.В., Григорьев М.С., Пушкин Д.В., Сerezькин В.Н. // *ЖХХ*. 2022. Т. 67. № 11. С. 1581. (Serezhkina L.B., Mitina D.S., Vologzhanina A.V., Grigoriev M.S., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. P. 1769. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600915>).
23. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure Appl. Chem.* 2013. Vol. 85. N 8. P. 1711. <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
24. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>

Crystal Structure of New Iodacetatouranylates R[$\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3$] $_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{ICOOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (R = Sr or Ba)

L.B. Serezhkina^{a*}, M. S. Grigoriev^b, D. S. Mitina^a, and V.N. Serezhkin^a

^aSamara National Research University, Samara 443011, Russia

^bFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Received May 22, 2024; revised July 15, 2024; accepted July 15, 2024

Synthesis, IR spectroscopic, and X-ray diffraction studies of $\text{R}[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2 \cdot 2\text{Hmia} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals, where R = Sr^{2+} (**I**) or Ba^{2+} (**II**), and mia is the monoiodoacetate ion CH_2ICOO^- , have been carried out. The $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ complexes correspond to the crystal chemical formula $\text{A}(\text{B}^{01})_3$, where $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{mia}$. It has been established that a common feature of **I** and **II** is the presence of trinuclear electrically neutral clusters $\{\text{R}[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2(\text{Hmia})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$. At the centers of the clusters there are trigonal RO_8 dodecahedra; half of their oxygen atoms belong to four different mia anions of two $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$ complexes. In addition, each R atom coordinates the oxygen atoms of two water molecules and the carbonyl oxygen atoms of two Hmia molecules. Using the method of molecular Voronoi–Dirichlet polyhedra, an analysis of noncovalent interactions in the structure of **I** was carried out.

Keywords: uranyl complexes, iodoacetates, crystal structure, Voronoi–Dirichlet polyhedra

УДК 544.72+544.58+621.039.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕЩНОГО ВЛИЯНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) И БОРНОЙ КИСЛОТЫ НА СОСТОЯНИЕ РУТЕНИЯ-106 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. О. Б. Коренькова*, А. В. Радкевич, В. В. Торопова, Е. М. Дашук

*Объединённый институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси,
Лувовослободской с/с, 47/22, район д. Прилесье, корпус ЛТК 205, 223063 Минская обл., Минский р-н, Республика Беларусь*

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

Получена 15.04.2024, после доработки 10.06.2024, принята к публикации 17.06.2024

Рассматривается состояние радионуклида ^{106}Ru в растворах, моделирующих технологические среды и жидкие радиоактивные отходы атомных электростанций с реактором типа ВВЭР, а также влияние физико-химического состояния радионуклида на эффективность ионообменных и ультрафильтрационных методов очистки. Установлены области существования ионного и неионного состояний исследуемого радионуклида в растворах сложного состава, а также распределение частиц, содержащих ^{106}Ru , по размерам. Показано образование комплексных соединений ^{106}Ru с полиборатными ионами в нейтральной и слабощелочной области pH, которое приводит к снижению эффективности очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов рутения.

Ключевые слова: радионуклиды, рутений, жидкие радиоактивные отходы, ионный обмен, ультрафильтрация, центрифугирование, продукты коррозии, гидроксоформы Fe(III), борная кислота

DOI: 10.31857/S0033831124040027

ВВЕДЕНИЕ

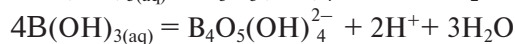
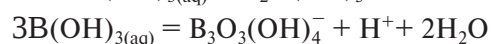
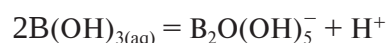
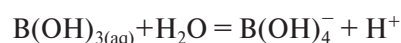
Большое внимание с начала работы первой в мире атомной электростанции (АЭС) было посвящено вопросам безопасной работы АЭС. Одним из основных факторов, влияющих на надежную и безопасную работу АЭС, является водно-химический режим (ВХР). ВХР выполняет целый ряд задач, одной из которых является предотвращение коррозионных повреждений конструкционных материалов оборудования и образования отложений на его поверхности [1–3].

Неблагоприятное воздействие коррозии проявляется в ухудшении механических свойств оборудования и трубопроводов первого и второго контуров, ухудшении теплопередачи от тепловыделяющих сборок (ТВС), уменьшение проходного сечения ТВС, рост перепада давления на активной зоне и многое другое [4, 5]. Как отмечено в работе [6], большая часть продуктов коррозии представляет собой шпинели нестехиометрического магнетита. Продукты коррозии в теплоносителе первого контура присутствуют как во взвешенной, так и в растворенной формах. Радионуклиды активационного происхождения, а также продукты деления, которые попали в теплоноситель через неплотности в оболочках ТВЭЛов, могут адсорбироваться на коррозионных частицах и мигрировать по всему первому контуру, что приведет к формированию высокоактивных отложений на различных поверхностях оборудования и трубопроводов первого контура [6]. Появление

радиоактивных отложений в первом контуре приводит к увеличению дозовой нагрузки на персонал во время обслуживания или ремонта оборудования, что в свою очередь вызывает необходимость дезактивации отдельных частей или всего первого контура [7].

Другой важной задачей ВХР является контроль мощности, который на реакторах типа ВВЭР или РВР осуществляется при помощи борной кислоты. Основными преимуществами использования борной кислоты в качестве поглотителя нейтронов также является ее хорошая растворимость в воде и химическая стабильность [8].

В зависимости от концентрации и значения pH в растворах борной кислоты могут образовываться полиядерные ионы. Диссоциация борной кислоты проходит через процесс гидролиза. Значение pK гидролиза в стандартных условиях составляет 9.23. При низких концентрациях борной кислоты в растворе присутствуют только комплексы $\text{B}(\text{OH})_3$ и $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Однако при высоких концентрациях борной кислоты в слабощелочной области бораты взаимодействуют с борной кислотой, формируя полиядерные ионы [9].



Повышение концентрации борной кислоты и изменение pH вызывают перестройку ее комплексов и увеличение доли три- и тетрабората [10].

Радионуклиды рутения образуются в ядерном топливе в результате деления как урана, так и плутония [11]. Через неплотности твэлов, а также с поверхности твэлов, загрязненных ураном, рутений попадает в теплоноситель первого контура, образует как растворимые, так и нерастворимые соединения, распространяется по технологическим водным средам АЭС и попадает в жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). В этой связи физико-химическое состояние микроколичеств рутения в растворах вызывает большой интерес в настоящее время [11, 12]. Химия водных растворов рутения довольно сложна, поскольку данный элемент имеет большое количество степеней окисления и образует разнообразные комплексные соединения [13, 14]. Интерес к данному элементу также связан с его свойством образовывать летучие оксиды, которые представляют большую опасность в случае тяжелой аварии на АЭС [15, 16]. Кроме того известно, что радионуклиды рутения вызывают большие сложности в ходе переработки отработанного ядерного топлива и стеклования высокоактивных отходов [17, 18]. В связи со всем вышесказанным поиск методов очистки ЖРО от радионуклидов рутения является актуальной задачей для радиохимиков.

Гидроксоформы железа(III) как продукт коррозии и борная кислота присутствуют в теплоносителе первого контура, жидких радиоактивных средах (ЖРС) и в ЖРО, образуемых на АЭС. Методы очистки ЖРС и переработки ЖРО опираются на физико-химическое состояние тех или иных радионуклидов, которое в свою очередь зависит от ряда факторов, в том числе и присутствия сторонних соединений. В данной работе изучено влияние гидроксоформ железа(III) и борной кислоты в различной концентрации на физико-химическое состояние микроколичеств ^{106}Ru в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления рабочих растворов использовали радионуклид рутений-106 в химической форме хлорид рутения (III, IV). В ходе исследования изучались водные растворы ^{106}Ru в 0.1 моль/дм³ азотной кислоте с объемной активностью ~200 кБк/дм³ (концентрация ^{106}Ru ~10⁻⁹ моль/дм³) в присутствии гидроксоформ Fe(III) в концентрации 1 мг/дм³ и борной кислоты с концентрацией 5, 10 и 16 г/дм³ в интервале pH от 1.1 до 11.0. Исследование проводили методами ионного обмена, ультрафильтрации и центрифугирования.

В экспериментах по ионному обмену использовали катионит Resinex KW-8 в К⁺-форме и анионит Resinex A4 в NO₃⁻ и BO₃³⁻-формах. К навеске смолы приливали 50 см³ рабочего раствора, перемешивали на лабораторном встряхивателе в течение 1 сут со скоростью 200 об/мин, после чего измеряли активность аликво-

ты раствора. Соотношение V/m составляло ~3000 см³/г. Количество радионуклида, сорбировавшегося на ионообменной смоле, определяли при помощи коэффициента распределения (K_d , см³/г), который рассчитывали по уравнению (1):

$$K_d = \frac{(A_0 - A_i) \cdot V}{A_i \cdot m}, \quad (1)$$

где A_0 и A_i — активность аликвот начального и i -го раствора, Бк; V — объем раствора, см³; m — масса ионита, г.

В экспериментах по ультрафильтрации использовали ячейку Millipore 8200 с ультрафильтрационными мембранами из регенерированной целлюлозы. Предел отсека мембран составляет 1, 10 и 100 кДа. Мембрана с пределом отсека 1 кДа ориентировочно соответствует мембране с размером пор 1 нм, 10 кДа — мембране с размером пор ~2.6 нм, а 100 кДа — мембране с размером пор ~9.1 нм [19]. Исследуемый раствор объемом 125 см³ фильтровали при давлении 0.3 МПа в экспериментах с мембранами с пределом отсека 1 и 10 кДа и 0.1 МПа в экспериментах с мембраной с пределом отсека 100 кДа.

В экспериментах по центрифугированию использовали лабораторную центрифугу ОПн-8. Проводилось центрифугирование четырех образцов раствора объемом 25 см³. Скорость вращения центрифуги составляла 8000 об/мин, время вращения 30 мин. Подобные условия позволяют осадить частицы размером более 50 нм [20]. Количество радионуклида, задерживаемого ультрафильтрационной мембраной (R) или осажденного под действием центробежных сил (S), рассчитывали по уравнению (2):

$$R \text{ (или } S) = \frac{(A_0 - A_i)}{A_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где A_0 и A_i — активность аликвот начального и i -го раствора, Бк.

Активность ^{106}Ru в изучаемых растворах измеряли при помощи γ , β -спектрометра МКС АТ-1315 по γ -линии его дочернего изотопа ^{106}Rh ($E_\gamma = 511$ кэВ, квантовый выход 20.4%), время установления равновесия — 5 мин. Все представленные ниже данные получены усреднением 3–5 результатов измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные по ионному обмену ^{106}Ru в водных растворах, содержащих Fe(III) в концентрации 1 мг/дм³.

В интервале pH от 1.1 до 1.8 ^{106}Ru сорбируется только на катионите, что указывает на преобладание в растворе катионных форм исследуемого радионуклида. Далее в интервале pH от 1.8 до 3.2 происходит рост задержания ^{106}Ru на анионите, а при pH ≥ 3.2 сорбция на катионите и анионите становится одинаковой, что

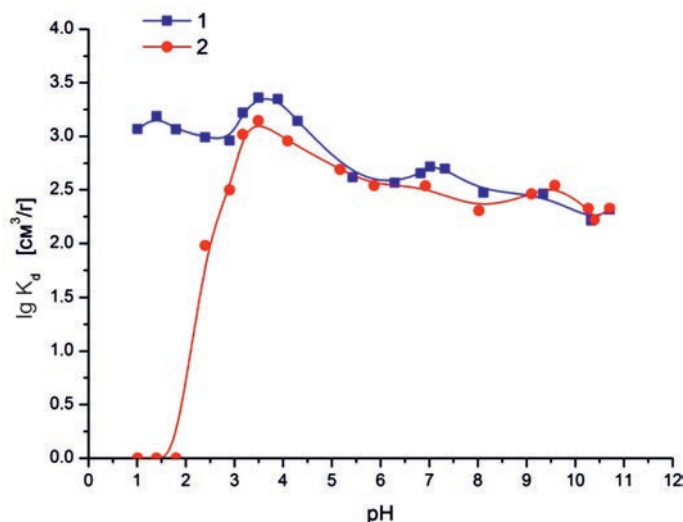


Рис. 1. Коэффициент распределения радионуклида ^{106}Ru на катионите (1) и анионите (2) в присутствии гидроксиформ Fe(III) в зависимости от pH раствора.

свидетельствует о переходе ^{106}Ru из ионного состояния в неионное (псевдоколлоидное).

В отсутствие Fe(III) переход ^{106}Ru из ионной формы в неионную происходит при pH 4.2 [21]. В соответствии с работой [22] при pH ≥ 3.5 Fe(III) в водных растворах находится в неионном (коллоидном) состоянии. Также в работе [22] указано, что в интервале pH от 1.0 до 1.5 Fe(III) в концентрации $\sim 10^{-7}$ моль/дм³ в растворе находится в форме гидратированного иона $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. При pH > 1.5 начинается гидролиз Fe^{3+} -катионов с образованием мооядерных гидроксокомплексов. В работе [23] представлены результаты спектрофотометрического и потенциометрического исследования растворов перхлората железа(III) при концентрации Fe^{+3} 2.5×10^{-5} моль/дм³ (ионная сила растворов составляла 0.1 моль/дм³). Авторы работы составили модель равновесий, протекающих в изучаемой системе; согласно приведенным данным, значение первой константы гидролиза pK составляет 2.16 ± 0.19 . Также в работе [23] указано, что водных растворах, содержащих железо в концентрации 2.5×10^{-5} моль/дм³, в интервале pH от 1.0 до 1.5 присутствуют гидратированные ионы железа (III) и небольшое количество FeOH^{2+} . Можно сделать предположение, что катионные формы ^{106}Ru взаимодействуют с FeOH^{2+} с образованием смешанных полиядерных гидроксокомплексов и при pH > 3.2 — с образованием псевдоколлоидных частиц. Таким образом, присутствие в растворе Fe(III) приводит к псевдоколлоидообразованию ^{106}Ru при более низких значениях pH.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по ионному обмену ^{106}Ru в водных растворах, содержащих одновременно Fe(III) в концентрации 1 мг/дм³ и борную кислоту в концентрации 5, 10 и 16 г/дм³.

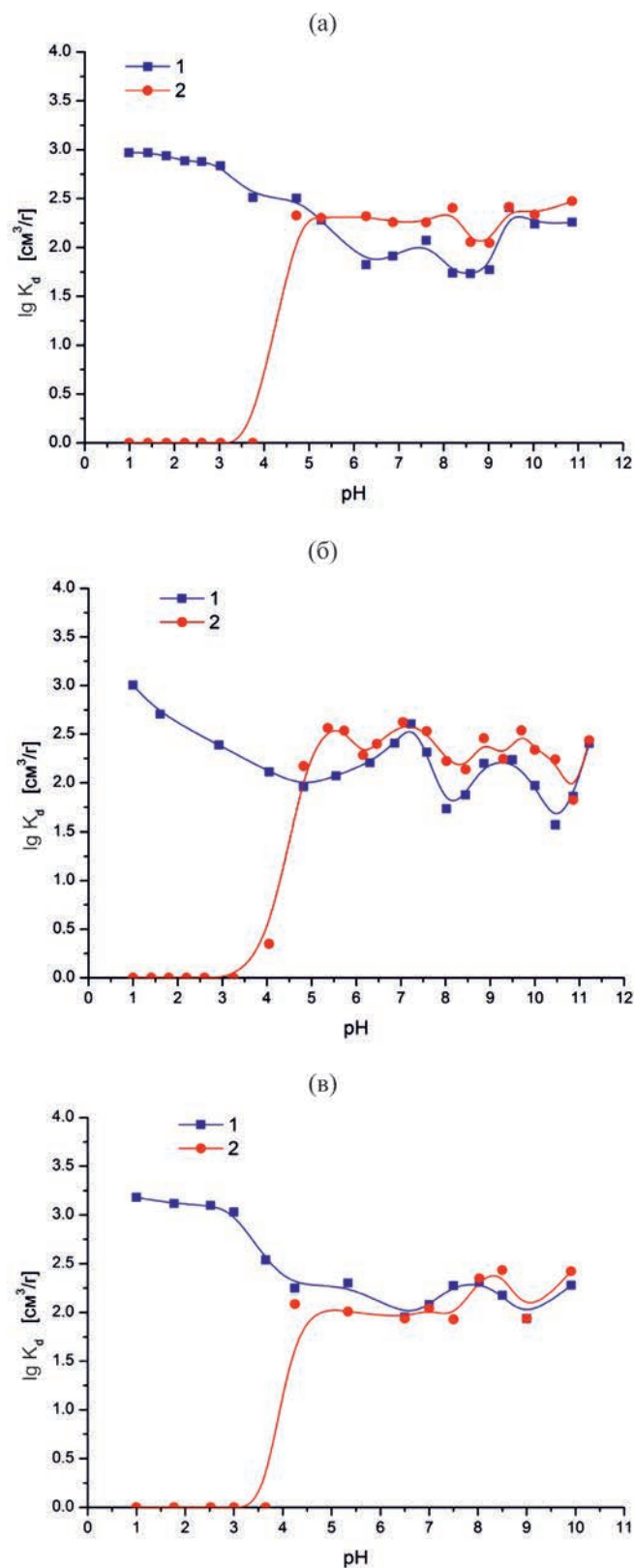


Рис. 2. Коэффициент распределения радионуклида ^{106}Ru на катионите (1) и анионите (2) в зависимости от значения pH раствора в присутствии гидроксиформ Fe(III) и борной кислоты в концентрации, г/дм³: а — 5, б — 10, в — 16.

В присутствии Fe(III) и борной кислоты в концентрации 5 г/дм³ в интервале pH от 1.1 до 3.8 ¹⁰⁶Ru находится в растворе преимущественно в ионной форме. Далее в интервале pH 3.8–4.7 происходит резкий рост коэффициента распределения на анионите, и при дальнейшем увеличении значения pH сорбция на обоих ионитах становится одинаковой, что указывает на переход ¹⁰⁶Ru в псевдоколлоидное состояние. Таким образом, добавление в исследуемые растворы борной кислоты приводит к увеличению на 1.5 единицы pH начала псевдоколлоидообразования ¹⁰⁶Ru. Увеличение концентрации борной кислоты с 5 до 16 г/дм³ не оказало существенного влияния на распределение ¹⁰⁶Ru на используемых ионообменных смолах.

Ранее было изучено влияние борной кислоты в концентрации 5–16 г/дм³ на состояние ¹⁰⁶Ru в водных растворах в отсутствие гидроксиформ Fe(III) [24]. Добавление в исследуемые растворы гидроксиформ Fe(III) приводит к изменению областей существования ионных и неионных форм ¹⁰⁶Ru: в отсутствие гидроксиформ Fe(III) псевдоколлоидообразование начиналось при pH 3.2, а в их присутствии – при 4.7.

Состояние ¹⁰⁶Ru в растворах в присутствии гидроксиформ Fe(III) исследовали методом ультрафильтрации на мембранах с пределом отсека 1 и 10 кДа (размером пор ~1 и ~2.6 нм соответственно). Полученные данные позволяют оценить распределение по размерам частиц, содержащих ¹⁰⁶Ru, в зависимости от pH растворов (табл. 1).

На рис. 3 представлены данные по ультрафильтрации растворов, содержащих Fe(III) в концентрации 1 мг/дм³ и борную кислоту в концентрации 5–16 г/дм³.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в растворах, содержащих Fe(III) и борную кислоту в концентрации 5 г/дм³, при pH ≥ 5.3 около 65% псевдоколлоидных частиц ¹⁰⁶Ru имеют размер более 10 кДа.

Эксперимент по ультрафильтрации растворов, содержащих гидроксиформы Fe(III) и борную кислоту в концентрации 10 г/дм³, показал, что ~82% образуемых псевдоколлоидных частиц имеют размер более 10 кДа. Однако при фильтрации данных растворов на мембране с пределом отсека 10 кДа наблюдается

Таблица 1. Распределение частиц, содержащих ¹⁰⁶Ru, в водных растворах в присутствии гидроксиформ Fe(III)

Диапазон pH	Доля частиц с размером в указанном интервале		
	<1 кДа	1–10 кДа	>10 кДа
pH 3.0–3.2	43.8%	18.7%	37.5%
pH 3.2–4.3	Переходная область, наблюдается укрупнение псевдоколлоидных частиц, содержащих ¹⁰⁶ Ru		
pH 4.3–11.0	21.0%	32.0%	47.0%

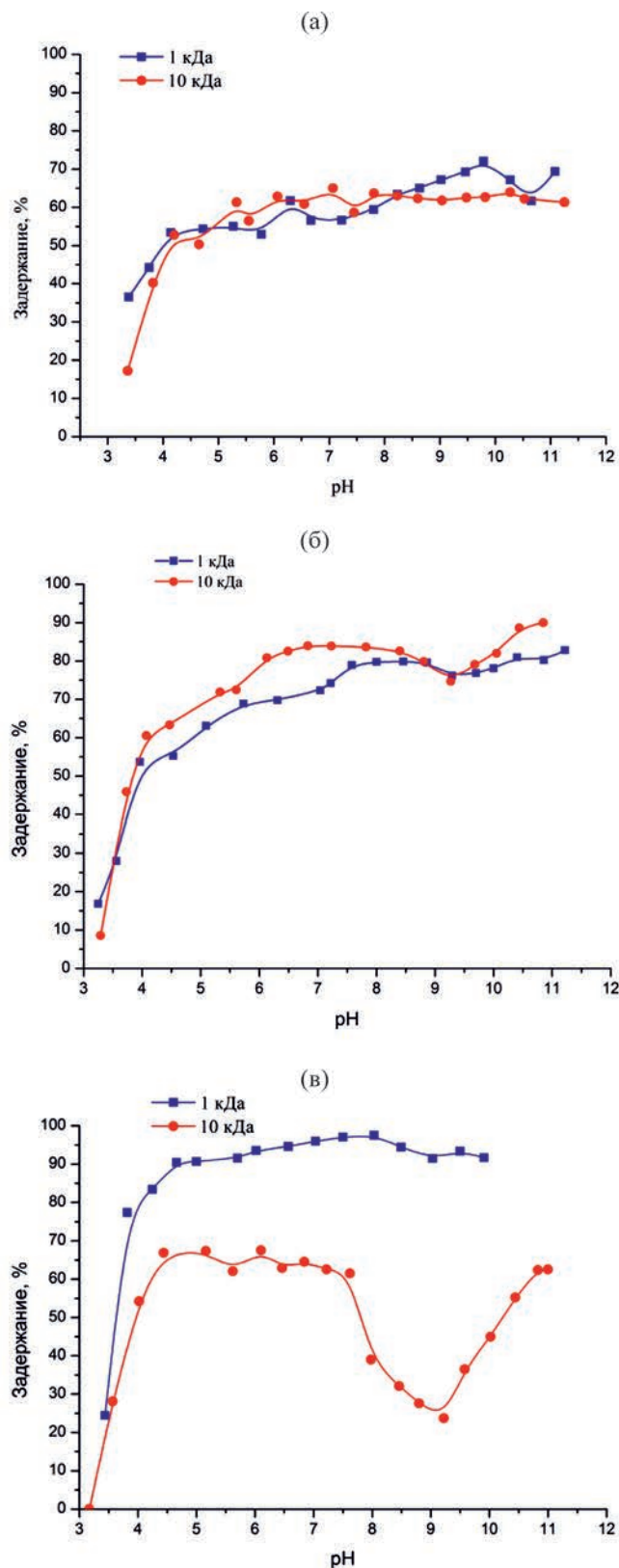


Рис. 3. Зависимость задержания ¹⁰⁶Ru ультрафильтрационными мембранами с пределом отсека 1 и 10 кДа от pH раствора в присутствии гидроксиформ Fe(III) и борной кислоты в концентрации, г/дм³: а – 5, б – 10, в – 16.

небольшое уменьшение задержания ^{106}Ru в интервале pH от 8.8 до 9.7 с 83 до 74%.

Увеличение концентрации борной кислоты до 16 г/дм^3 (рисунок 3, в) приводит к уменьшению размера псевдоколлоидных частиц ^{106}Ru : в интервале pH от 4.4 до 7.6 около 62% частиц имеют размер более 10 кДа, 33% частиц — размер 1–10 кДа и 5% частиц — размер менее 1 кДа. В интервале pH от 7.6 до 10.4 наблюдается уменьшение задержания ^{106}Ru ультрафильтрационной мембраной с пределом отсеечения 10 кДа. Наблюдаемое явление объясняется разрушением или уменьшением размера псевдоколлоидных частиц ^{106}Ru за счет образования комплексных соединений с полиборатными ионами.

На рис. 4 представлены результаты эксперимента по ультрафильтрации исследуемых растворов при помощи мембраны с пределом отсеечения 100 кДа.

Полученные данные показывают, что в растворах, содержащих борную кислоту в концентрации 5 г/дм^3 , при $\text{pH} \geq 6.5$ около 82% псевдоколлоидных частиц ^{106}Ru имеют размер более 100 кДа и их количество несколько увеличивается по мере роста pH раствора (с 82 до 92%).

При фильтрации растворов, содержащих борную кислоту в концентрации 10 г/дм^3 , в интервале pH от 8.0 до 10.4 наблюдается резкое уменьшение задержания исследуемого радионуклида ультрафильтрационной мембраной. Наблюдаемую зависимость можно объяснить разрушением или уменьшением размера псевдоколлоидных частиц рутения за счет комплексообразования с полиборатами. Дальнейшее увеличение концентрации борной кислоты до 16 г/дм^3 приводит к увеличению области существования данных комплексов: они образуются в интервале pH 7.0–10.6.

Сравнение полученных в настоящей работе результатов ультрафильтрации с данными работы [23] указывает на то, что в присутствии гидроксоформ Fe(III) не происходит резкого уменьшения задержания рутения в нейтральной и слабощелочной области pH за счет образования комплексных соединений с полиборатными ионами в растворах с концентрацией борной кислоты 5 г/дм^3 . Кроме того, область существования комплексов рутения с полиборатами в растворах борной кислоты с концентрацией 10 и 16 г/дм^3 в присутствии гидроксоформ Fe(III) меньше, чем в их отсутствие [24]. Наблюдаемые изменения можно объяснить образованием при гидролизе Fe(III) более крупных частиц, на которых сорбируется ^{106}Ru . При этом разрушение (уменьшение размера) псевдоколлоидов при pH 8.0–10.4 также происходит в растворах борной кислоты высокой концентрации, что обусловлено образованием полиборатных комплексов как рутения, так и железа.

На рис. 5 представлены результаты экспериментов по центрифугированию исследуемых растворов.

Осаждение крупных частиц (размером $>50 \text{ нм}$) под действием центробежной силы в растворах, содержащих только гидроксоформы Fe(III), начинается при

pH 3.4. В отсутствие гидроксоформ Fe(III) в исследуемых растворах образование таких частиц наблюдается при pH 4.3 [21]. При pH 4.3 кривая 1 выходит на плато, и количество частиц размером более 50 нм, содержащих ^{106}Ru , составляет около 45%. В отсутствие Fe(III) при аналогичных условиях в растворе кривая выходит на плато при pH 5.5 и количество крупных частиц, содержащих ^{106}Ru , составляет 75% [21]. Таким образом, в присутствии гидроксоформ Fe(III) оседает меньше частиц, содержащих ^{106}Ru , чем в их отсутствие. В данный момент сложно объяснить,

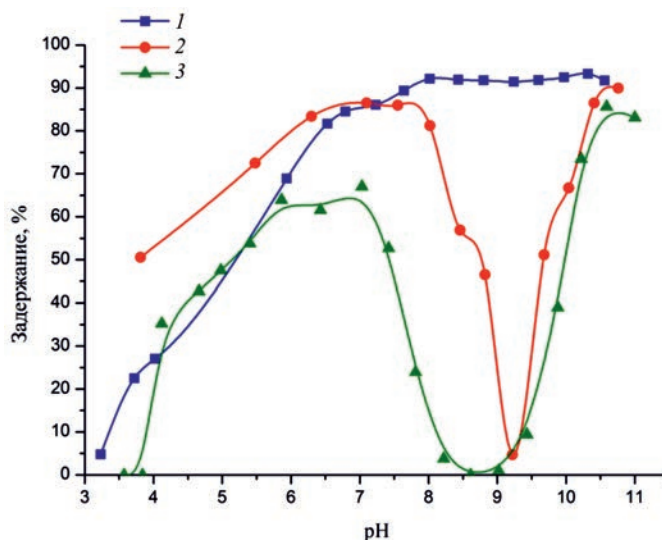


Рис. 4. Задержание ^{106}Ru ультрафильтрационной мембраной с пределом отсеечения 100 кДа в зависимости от pH раствора в присутствии гидроксоформ Fe(III) и борной кислоты в концентрации, г/дм^3 : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 16.

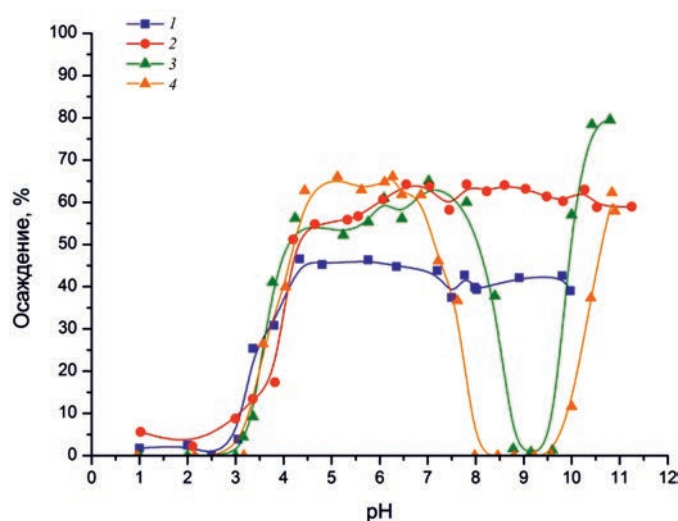


Рис. 5. Зависимость степени осаждения частиц, содержащих ^{106}Ru , при центрифугировании от pH раствора в присутствии 1 мг/дм^3 Fe(III) и борной кислоты в концентрации, г/дм^3 : 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 16.

чем вызвано такое поведение, наблюдаемая зависимость требует дальнейшего изучения.

В растворах, содержащих гидроксоформы Fe(III) и борную кислоту в концентрации 5 г/дм³, образование крупных частиц, содержащих ¹⁰⁶Ru и осаждаемых под действием центробежной силы, начинается при pH 3.4, а при pH ≥ 4.2 количество таких частиц достигает 51% и несколько увеличивается по мере роста pH раствора (с 51 до 63%).

В растворах, содержащих гидроксоформы Fe(III) и борную кислоту в концентрации 10 г/дм³, образование частиц, содержащих ¹⁰⁶Ru, размером более 50 нм происходит в интервале pH от 3.2 до 4.2. При pH > 4.2 кривая выходит на плато и при увеличении значений pH наблюдается небольшой рост количества седиментируемых частиц: с 56 до 65%. Кроме того, в интервале pH от 7.8 до 10.0 наблюдается резкое уменьшение количества осажденных в поле центробежных сил частиц, содержащих ¹⁰⁶Ru. Как и в эксперименте по ультрафильтрации, такое поведение ¹⁰⁶Ru указывает на разрушение или уменьшение размера псевдоколлоидных частиц за счет образования комплексных соединений рутения с полиборатными ионами.

Увеличение концентрации борной кислоты с 10 до 16 г/дм³ приводит к увеличению области существования данных комплексных соединений: они образуются в интервале pH от 7.2 до 10.4. Образование частиц, содержащих ¹⁰⁶Ru, размером более 50 нм в растворах с концентрацией борной кислоты с 16 г/дм³ происходит в интервале pH от 3.2 до 4.4, количество осажденных частиц, содержащих ¹⁰⁶Ru, в интервале pH 4.4–6.9 составляет ~64%.

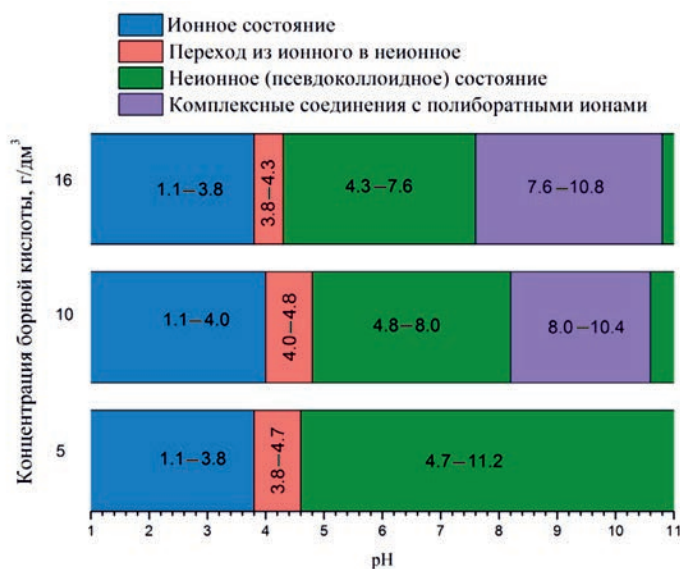


Рис. 6. Области существования различных состояний ¹⁰⁶Ru в растворах в присутствии гидроксоформ Fe(III) в зависимости от концентрации борной кислоты.

В водных растворах, содержащих ¹⁰⁶Ru и борную кислоту в концентрации 5–16 г/дм³, методом центрифугирования также было показано образование комплексных соединений рутения с полиборатными ионами в интервале pH 6.4–10.3 [24]. В отсутствие гидроксоформ Fe(III) значение pH, при котором начиналось образование крупных частиц, которые осаждались под действием центробежной силы, составляло ~4.5 (в присутствии гидроксоформ Fe(III) образование начиналось при pH 3.2). Кроме того, в отсутствие гидроксоформ Fe(III) образование комплексов с полиборатными ионами происходит в растворах с концентрацией борной кислоты, равной 5 г/дм³. В присутствии гидроксоформ Fe(III) образование комплексов начинается только при концентрации борной кислоты, равной 10 г/дм³. Наблюдаемые изменения также можно объяснить образованием при гидролизе Fe(III) более крупных частиц, на которых сорбируется ¹⁰⁶Ru. При этом разрушение или уменьшение размера псевдоколлоидов при pH 7.8–10.0 также происходит в растворах борной кислоты высокой концентрации, что обусловлено образованием полиборатных комплексов как рутения, так и железа.

Аналогично ультрафильтрации, центрифугирование показало, что область существования комплексов рутения с полиборатами в растворах борной кислоты с концентрацией 10 и 16 г/дм³ в присутствии гидроксоформ Fe(III) меньше, чем в их отсутствие.

В целом влияние Fe(III) и борной кислоты на состояние ¹⁰⁶Ru в водных растворах в широком интервале pH иллюстрирует рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено состояние радионуклида ¹⁰⁶Ru в водных растворах и присутствии гидроксоформ Fe(III) в концентрации 1 мг/дм³ и борной кислоты в различной концентрации. Метод ионного обмена помог установить области существования ионного и неионного состояния исследуемого радионуклида в растворах различного состава: в интервале pH от 1.1 до 4.7 рутений находится в ионном состоянии, а при pH > 4.7 исследуемый радионуклид переходит в неионную (псевдоколлоидную) форму во всех изученных растворах.

Кроме того, эксперимент по ультрафильтрации и центрифугированию показал, что в нейтральной и слабощелочной области pH в присутствии гидроксоформ Fe(III) и борной кислоты в концентрации 10 и 16 г/дм³ происходит резкое разрушение или уменьшение размера псевдоколлоидных частиц ¹⁰⁶Ru за счет образования комплексных соединений с полиборатными ионами. Было установлено распределение образующихся псевдоколлоидных частиц по размерам, а также показано, что увеличение концентрации борной кислоты приводит к уменьшению размера псевдоколлоидных частиц.

Установлено, что и гидроксоформы Fe(III), и борная кислота существенно влияют на состояние ^{106}Ru в водных растворах в широком интервале pH.

Полученные результаты важны для понимания поведения радионуклидов рутения в водных растворах различного состава, а также для разработки эффективных методов очистки ЖРО. На основании полученных данных можно сделать вывод о причинах низкой селективности широко распространённого в атомной энергетике ионообменного метода очистки ЖРС и ЖРО по отношению к радионуклидам рутения в растворах, содержащих борную кислоту и гидроксоформы железа, при характерном pH 6.0–9.0. В свою очередь, при помощи ультрафильтрации с использованием мембраны с размером пор ~1 нм можно удалить из растворов от 60 до 95% радионуклидов рутения. Данный метод может найти применение для очистки ЖРС и ЖРО различного состава со значением pH > 6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чиж В.А., Карницкий Н.Б., Денисов С.М., Нерезько А.В. Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС и АЭС. Минск: БНТУ, 2015. 107 с.
2. Тяпков В.Ф., Шарафутдинов Р.Б. // Вестн. Госатомнадзора России. 2003. № 4. С. 8.
3. Мальцева Т.В., Зинченко Ю.А., Добровольская И.Ю., Архипенко А.В. // Ядерн. и радиац. безопасность. 2012. № 4 (56). С. 37.
4. Кравченко В.В., Цыганкова С.Д. // Энергетика. Изв. высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. 2020. Т. 63. № 1. С. 89.
5. Крицкий В.Г., Березина И.Г., Родионов Ю.А., Гаврилов А.В. // Теплоэнергетика. 2011. № 7. С. 7.
6. Гусев Б.А., Семенов В.Г., Ефимов А.А., Панчук В.В. // Вестн. СПбГУ. 2012. Сер. 4. Вып. 4. С. 110.
7. Кулагина Т.А., Шеленкова В.В. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Техника и технологии. 2017. Т. 10. Вып. 3. С. 352.
8. Zhang W., Liu T., Xu J. Preparation and characterization of ^{10}B boric acid with high purity for nuclear industry. URL: <https://springerplus.springeropen.com/articles/10.1186/s40064-016-2310-6>. Date of access: 05.04.2024.
9. Graff A., Barrez E., Baranek P., Bachet M., Benzeeth P. // J. Solution Chem. 2017. Vol. 46. P. 25.
10. Raynaud T., Bachet M., Benzeeth P., Graff A. Zinc(II)–boron(III) aqueous complex formation between 25 and 70°C. <https://doi.org/10.1007/s10953-023-01357-1>. Date of access: 05.04.2024.
11. Буслаева Т.М., Фесик Е.В., Кхан Н.А. // Тонкие хим. технологии. 2019. Вып. 14(6). С. 22.
12. Zuba I., Zuba M., Piotrowski M., Pawlukojc A. // Appl. Radiat. Isot. 2020. Vol. 162. ID 109176.
13. Rard J.A. Thermodynamic databases for multivalent elements: an example for ruthenium. URL: https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1103533/m2/1/high_res_d/5752074.pdf. Date of access: 28.03.2024.
14. Schulz W.W., Metcalf S.G., Barney G.S. Radiochemistry of Elements: Radiochemistry of Ruthenium. Oak Ridge, 1984. 197 p.
15. Kajan I. Transport and containment chemistry of ruthenium under severe accident conditions in a nuclear power plant: PhD Thesis. Gothenburg: Chalmers Univ. of Technology, 2016. 95 p.
16. Karkela T., Ver N., Haste T., Davidovich N., Pyykonen J., Cantrel L. // Ann. Nucl. Energy. 2014. Vol. 74. P. 173.
17. Johal S.K., Boxall C., Gregson C., Steele C. // ECS Trans. 2015. Vol. 66. N 21. P. 31.
18. Устинов О.А., Якунин С.А., Воскресенская Ю.А. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 3. С. 213.
19. Schafer A.I., Mauch R., Waite T.D., Fane A.G. // Environ. Sci. Technol. 2002. Vol. 36. N 12. P. 2572.
20. Benes P., Majer V. Trace Chemistry of Aqueous Solutions. General Chemistry and Radiochemistry. Prague: Academia, 1980. P. 83.
21. Коренькова О. Б., Радкевич А.В., Вороник Н.И. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2021. Т. 57. № 3. С. 331.
22. Давыдов Ю.П. Формы нахождения металл-ионов (радионуклидов) в растворах. Минск: Беларуская навука, 2011. 301 с.
23. Перевощикова Н.Б., Корнев В.И. // Вестн. Удмурт. ун-та. 2006. № 8. С. 189.
24. Karankova V., Radkevich A., Varonik N. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2023. Vol. 332. P. 4561.

Influence of Iron(III) Hydroxo Forms and Boric Acid on the State of Ruthenium-106 in Aqueous Solutions

V. Karankova*, A. Radkevich. V. Torapava, A. Dashouk

*Joint Institute for Power and Nuclear Research—Sosny, National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk 223063 Republic of Belarus,
e-mail: korenkova_olya@mail.ru

Received April 15, 2024; revised June 10, 2024; accepted June 17, 2024

The work examines the state of ^{106}Ru in solutions simulating technological media and liquid radioactive waste from nuclear power plants with a VVER reactor, as well as the influence of the physicochemical state of the radionuclide on the efficiency of ion exchange and ultrafiltration treatment methods. During the study, the regions of existence of ionic and nonionic states of the radionuclide were studied in solutions of complex composition. In addition, the size distribution of particles containing ^{106}Ru were established. The formation of complex compounds of ^{106}Ru with polyborate ions in the neutral and slightly alkaline pH region has been shown, which leads to a decrease in the efficiency of decontamination of liquid radioactive waste from ruthenium radionuclides.

Keywords: ruthenium, radionuclides, liquid radioactive waste, ion exchange, ultrafiltration, centrifugation

УДК 542.61:546.65/66

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ЭКСТРАКЦИЮ ЛАНТАНИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОДАНДАМИ

© 2024 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, В. Е. Баулин^{в*}, Д. В. Баулин^г

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 2

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

^вИнститут физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., Северный проезд, д. 1

^гИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
*e-mail: mager1988@gmail.com

Получена 22.04.2024, после доработки 26.05.2024, принята к публикации 29.05.2024

Исследовано влияние ионной жидкости — бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия — на экстракцию лантанидов(III) из азотнокислых растворов фосфорилсодержащими подандами — оксидом (2-(2-дифенилфосфорил)-4-этилфеноксид)метилдифенилфосфина (1), оксидом (2-(2-дифенилфосфорил)-4-этилфеноксид)этилдифенилфосфина (2) и 2-[2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксид]-N,N-диоксилацетамидом (3). Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Эффективность экстракции лантанидов(III) растворами соединений 1–3 в дихлорэтаноле из азотнокислых растворов возрастает в ряду $3 < 2 < 1$. Установлено, что при замене дихлорэтанола на ионную жидкость в качестве разбавителя эффективность экстракции возрастает. Величина этого эффекта снижается в ряду соединений $3 > 2 > 1$. В случае соединения 1 замена дихлорэтанола на ионную жидкость в качестве растворителя сопровождается снижением экстракции лантанидов(III) при $[\text{HNO}_3] > 1.5$ моль/л.

Ключевые слова: экстракция, лантаниды(III), фосфорилсодержащие поданды, ионные жидкости

DOI: 10.31857/S0033831124040031

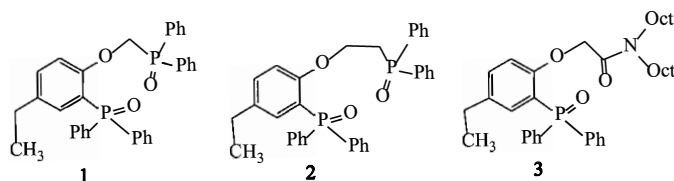
С развитием атомной энергетики возрастает актуальность решения экологических проблем, связанных с переработкой радиоактивных отходов. Экстракционные методы широко используются для извлечения, концентрирования и разделения актинидов и лантанидов в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают полиденатные нейтральные экстрагенты [2–6], в том числе замещенные диоксиды алкилендифосфинов [7] и оксиды (диалкилкарбамоилметил)диарилфосфинов (КМФО) [8, 9]. В последние десятилетия возрос интерес к использованию фосфорилсодержащих подандов (ФП) — соединений, молекула которых состоит из двух РО-групп, соединенных полиэфирной цепочкой — для извлечения актинидов и лантанидов. Экстракционная способность и селективность таких реагентов существенно зависят от длины полиэфирной цепи, конформационной жесткости молекулы, а также природы заместителя при атомах фосфора [10–12]. Среди известных ФП производные оксида (2-((дифенилфосфорил)метокси)фенил)дифенилфосфина обладают наиболее высокой экстракционной способностью

по отношению к ионам актинидов и Ln(III) [10], существенно превосходя таковую КМФО. Введение этильного заместителя в 4-е положение о-фениленового фрагмента оксида (2-((дифенилфосфорил)метокси)фенил)дифенилфосфина приводит к повышению растворимости соединения 1 в органических растворителях и снижению перехода экстрагента в водную фазу [11].

В последнее время значительно возрос интерес к использованию в экстракционной практике ионных жидкостей (ИЖ) в качестве растворителей нейтральных экстрагентов [13–18]. При этом экстракция актинидов и Ln(III) растворами КМФО в ИЖ — гексафторфосфатах и бис[(трифторметил)сульфонил]имидах метилалкилимидазолия — значительно возрастает по сравнению с экстракцией растворами КМФО в традиционных растворителях [18]. Для повышения эффективности извлечения актинидов и Ln(III) из растворов HNO_3 достаточно даже небольшой концентрации ИЖ в органическом растворителе, содержащем нейтральный экстрагент [19–21]. Поскольку сами ИЖ практически не экстрагируют ионы актинидов и Ln(III) из

азотнокислых растворов, ИЖ можно рассматривать как активный компонент синергетической смеси. Величина синергетического эффекта в таких системах зависит как от природы ИЖ, так и строения экстрагента. Ранее нами исследовано влияние строения КМФО на экстракцию ионов металлов в присутствии ИЖ [19]. Влияние ИЖ на экстракцию ионов актиноидов и Ln(III) фосфорилсодержащими подандами ранее не рассматривалось.

В данной работе исследовано влияние структуры ФП на эффективность экстракции ионов лантанидов(III) из азотнокислых растворов. Для этого рас-



смотрено межфазное распределение Ln(III) между растворами HNO_3 и растворами соединений **1–3** в дихлорэтано и ИЖ – бис[(трифторметил)сульфонил]имиде 1-бутил-3-метилимидазолия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1** [11], **2** [12] и **3** [22] описан в предыдущих работах. В качестве органических разбавителей использовали 1,2-дихлорэтан марки х.ч. и ионную жидкость – бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$), синтезированный и очищенный по известной методике [23]. Растворы экстрагентов готовили по точной навеске. Исходные водные растворы Ln(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 . Литиевую соль бис[(трифторметил)сульфонил]имида (LiTf_2N) (Sigma–Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Распределение ионов Ln(III) между водной и органической фазами изучали при изменении концентрации HNO_3 в диапазоне 0.1–5.0 моль/л. Исходная концентрация каждого из элементов составляла 1×10^{-5} моль/л. Экстракцию проводили при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (D_{Ln}).

Содержание Ln(III) 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 Ln(III) в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Когда эта разница была мала, содержание элементов

в органической фазе определяли после реэкстракции водным раствором 0.1 моль/л оксиэтилидидифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения Ln(III) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10 %. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции раствором соединения **1** в дихлорэтано (рис. 1). При экстракции этих ионов получены зависимости коэффициентов распределения (D) от концентрации HNO_3 с максимумом, что связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой. Положение максимума на кривой зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - \lg[\text{HNO}_3]$ смещается в область более высокой кислотности водной фазы по мере увеличения атомного номера (Z) лантанида, что связано с увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z . Это приводит к увеличению коэффициента разделения Lu/La , $\beta_{\text{Lu/La}} = D_{\text{Lu}}/D_{\text{La}}$, с ростом концентрации HNO_3 (рис. 1). При экстракции Ln(III) соединением **1** из азотнокислых растворов наблюдается тенденция увеличения эффективности экстракции Ln(III) с увеличением Z . Это связано с увеличением устойчивости комплексов Ln(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} с возрастанием Z [24].

Аналогичный характер зависимостей $D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ отмечался при экстракции Ln(III) растворами соединения **2** в дихлорэтано в виде координационно сольватированных нитратов [12].

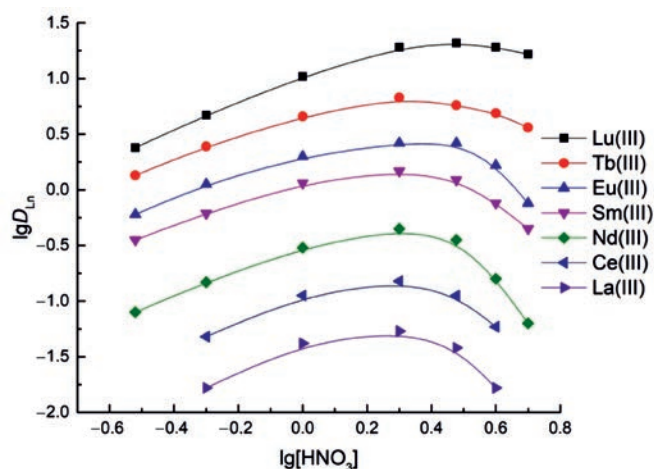
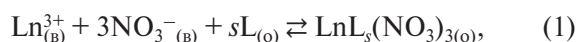


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединения **1** в дихлорэтано.

Стехиометрическое соотношение $\text{Ln(III)} : \text{экстрагент}$ в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Угловой наклон зависимостей $D_{\text{Ln}} - \lg[L]$ равен 1.47 ± 0.05 и 1.98 ± 0.05 при экстракции ионов Ln(III) соединениями **1** и **3** соответственно (рис. 1S), что указывает на экстракцию ионов Ln(III) из азотнокислых растворов соединением **1** в дихлорэтане в виде смеси моно- и дисольватов, а соединением **3** — в форме дисольватов. Ранее было установлено, что в виде дисольватов ионы Ln(III) экстрагируются растворами соединения **2** в дихлорэтане [12].

Исходя из полученных данных процесс экстракции ионов Ln(III) из растворов HNO_3 растворами соединений **1–3** может быть описан уравнением



где символы (о) и (в) относятся к компонентам экстракционной системы в органической и водной фазах соответственно, s — сольватное число.

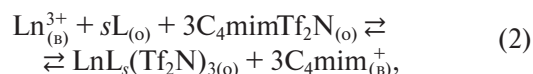
Замена метиленового мостика между фенольным атомом кислорода и группой P(O)Ph_2 в молекуле соединения **1** на этиленовый приводит к снижению экстракции ионов Ln(III) раствором соединения **2** в дихлорэтане (рис. 1S), что может быть связано с увеличением расстояния между комплексообразующими группами в молекуле экстрагента. К еще более заметному снижению величин D_{Ln} приводит замена группы P(O)Ph_2 в молекуле соединения **1** на C(O)NOct_2 (соединение **3**).

Характер зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - [\text{HNO}_3]$ при экстракции растворами соединений **1–3** в дихлорэтане и ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ существенно отличается (рис. 2). При использовании $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в качестве растворителя наблюдается снижение D_{Ln} с ростом $[\text{HNO}_3]$, что отмечалось ранее при экстракции ионов металлов растворами нейтральных экстрагентов в присутствии ИЖ [18–21]. Более высокая экстракционная способность соединений **1–3** в ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, по-видимому, связана с входением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов, что приводит к увеличению их гидрофобности по сравнению с координационно сольватированными нитратами Ln(III) . Величина синергетического эффекта $SC = D/D_0$ (где D и D_0 — коэффициенты распределения при использовании в качестве растворителя ИЖ или дихлорэтана) уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$, однако синергизм в системе с соединениями **2** и **3** наблюдается даже в сильноокислых средах (рис. 2). Вместе с тем, при $[\text{HNO}_3] > 1.5$ моль/л раствор соединения **1** в ИЖ экстрагирует ионы Ln(III) менее эффективно, чем раствор **1** в дихлорэтане.

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в комплексах, экстрагируемых в присутствии ИЖ, определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 2S) показали, что ионы Ln(III) экстрагируются соединениями **1** и **3** в основном в виде дисольватов (тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - \lg[L]$ составляет 1.95 ± 0.05). Ранее было

показано, соединение **2** экстрагирует ионы Ln(III) в основном в виде трисольватов [12]. Увеличение сольватных чисел в системах с ИЖ связано с тем, что ионы Tf_2N^- обладают слабой координационной способностью [25], тогда как ионы NO_3^- входят во внутреннюю координационную сферу комплексов, экстрагируемых растворами соединения **1** в молекулярных растворителях [11].

Процесс экстракции Ln(III) растворами соединений **1–3** в ИЖ может быть описан уравнением

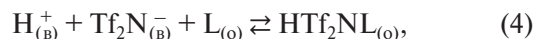


а константа экстракции выражается как

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{LnL}_s(\text{Tf}_2\text{N})_{3(\text{о})}][\text{Ln}^{3+}]_{(\text{в})}^{-1}[\text{L}]_{(\text{о})}^{-s}}{[\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}]_{(\text{о})}^{-3}[\text{C}_4\text{mim}^+]_{(\text{в})}^3}, \quad (3)$$

где $[\text{L}]_{(\text{о})}$ — равновесная концентрация экстрагента в органической фазе.

Известно, что с увеличением концентрации азотной кислоты увеличивается растворимость ИЖ в водной фазе [26], что приводит к снижению равновесной концентрации экстрагента в органической фазе вследствие экстракции HTf_2N соединениями **1–3**, которая может быть описана уравнением



а константа экстракции выражена как

$$K_{\text{HTf}_2\text{N}} = [\text{HTf}_2\text{NL}]/([\text{L}][\text{H}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]). \quad (5)$$

При экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов растворами соединений **1–3** в ИЖ зависимость D_{Ln} от

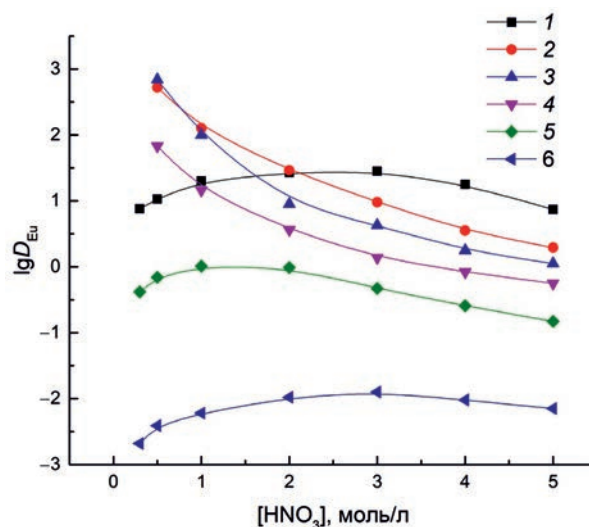


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.05 моль/л соединений **1** (**1**, **3**), **2** (**4**, **5**) и **3** (**2**, **6**) в дихлорэтане (**1**, **5**, **6**) и в $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (**2–4**).

концентрации компонентов органической и водной фаз может быть выражена как

$$D_{Ln} = K_{ex}[L]_{(icx)}^s[C_4mimTf_2N]_{(o)}^3[C_4mim^+]_{(b)}^{-3}f^{-3}, \quad (6)$$

где $f = 1 + K_{HNO_3(1)}[H^+][NO_3^-]\gamma_{\pm}^2 + K_{HNO_3(2)}[H^+]^2[NO_3^-]^2\gamma_{\pm}^4 + K_{HTf_2N}[H^+][Tf_2N^-]$ – поправка на связывание экстрагента HNO_3 и HTf_2N . Из этого выражения следует, что при постоянной концентрации экстрагента в ИЖ увеличение концентрации HNO_3 в водной фазе, сопровождающееся увеличением концентраций ионов C_4mim^+ и Tf_2N^- в водной фазе, приводит к уменьшению D_{Ln} .

Сопоставление величин D_{Ln} при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 растворами соединений **1–3** показало, что изменение структуры экстрагентов различным образом влияет на эффективность экстракции ионов Ln(III) при использовании в качестве растворителя ИЖ или дихлорэтана (рис. 3). При экстракции растворами экстрагентов в дихлорэтана в виде координационно-сolvатированных нитратов величины D_{Ln} возрастают в ряду $3 < 2 < 1$. При использовании ИЖ в качестве растворителя такой порядок сохраняется только при экстракции Tm(III), Yb(III) и Lu(III). При экстракции La(III)–Gd(III) величины D_{Ln} возрастают в ряду $2 < 1 < 3$, а при экстракции Tb(III)–Er(III) – в ряду $2 < 3 < 1$ (рис. 3). Следует отметить, что при экстракции соединением **1** незначительный синергетический эффект при замене дихлорэтана на ИЖ наблюдается только при экстракции La(III) и Ce(III). Наибольший синергетический эффект наблюдается при экстракции соединением **3**, при этом в ряду Ln(III) значение SC увеличивается от 350 для La(III) до 780 для Eu(III), а затем постепенно снижается до 200 при экстракции Lu(III). При использовании ИЖ в качестве растворителя соединение **3** экстрагирует легкие Ln(III) с более высокими D_{Ln} , чем соединение **1**, которое при

использовании дихлорэтана в качестве растворителя существенно превосходит соединение **3** по своей экстракционной способности (рис. 3).

Для оценки влияния строения соединений **1–3** на экстракцию ионов Ln(III) в виде комплексов $LnL_s(Tf_2N)_3$ исследована экстракция этих ионов из растворов $LiTf_2N$ растворами **1–3** в дихлорэтана, т.е. в отсутствии ионов C_4mim^+ в системе. Из данных рис. 4 видно, что величины D_{Ln} возрастают в ряду $2 < 3 < 1$. По-видимому, замена метиленового мостика между фенольным атомом кислорода и группой $P(O)Ph_2$ в молекуле соединения **1** на этиленовый приводит к более заметному снижению устойчивости комплексов $LnL_s(Tf_2N)_3$, чем замена группы $P(O)Ph_2$ в молекуле соединения **1** на группу $C(O)NOct_2$ (соединение **3**).

В системе с низкой концентрацией HNO_3 в водной фазе и низкой концентрацией C_4mimTf_2N в органической, когда связывание экстрагента с HNO_3 и HTf_2N минимально, значения D_{Ln} изменяются симбатно с изменением устойчивости комплексов $LnL_s(Tf_2N)_3$, т.е. в ряду $2 < 3 < 1$ (рис. 5). При экстракции ионов Ln(III) растворами соединений **1–3** в C_4mimTf_2N из растворов с умеренной и высокой концентрацией HNO_3 порядок изменения величин D_{Ln} в ряду соединений **1–3** существенно изменяется (рис. 3). При этом экстракционная способность соединения **1** в C_4mimTf_2N существенно снижается по сравнению с таковой раствора **1** в дихлорэтана. Это связано, помимо значительной соэкстракции HTf_2N , с затруднениями при обмене ионов NO_3^- , находящихся во внутренней координационной сфере комплексов $LnL_s(NO_3)_3$, на ионы Tf_2N^- при увеличении концентрацией HNO_3 в водной фазе.

Представленные данные показали, что замена метиленового мостика между фенольным атомом кислорода и группой $P(O)Ph_2$ в молекуле соединения **1** на этиленовый, а также замена группы $P(O)Ph_2$ в молекуле

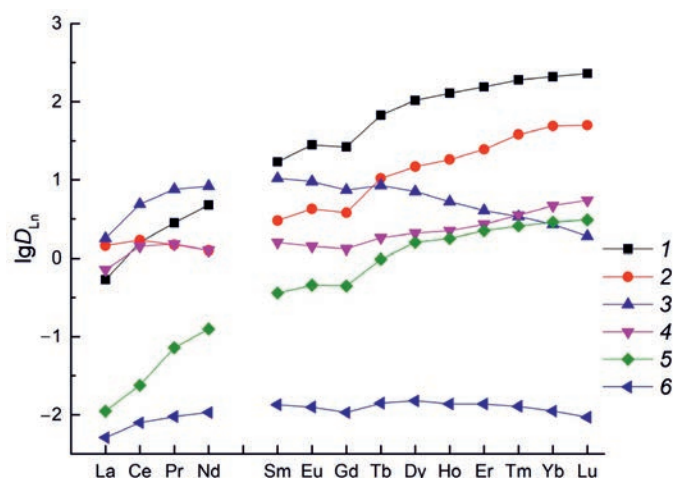


Рис. 3. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами 0.05 моль/л соединений **1** (1, 2), **2** (4, 5) и **3** (3, 6) в дихлорэтана (1, 5, 6) и в C_4mimTf_2N (2–4).

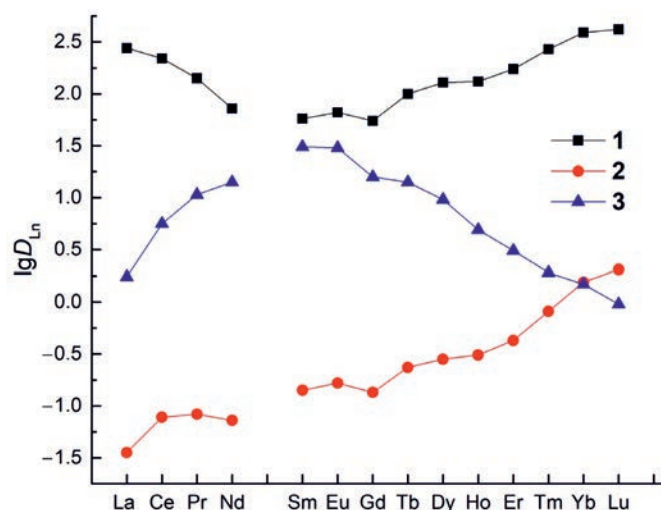


Рис. 4. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 0.003 моль/л $LiTf_2N$ растворами 0.002 моль/л соединений **1–3** в дихлорэтана.

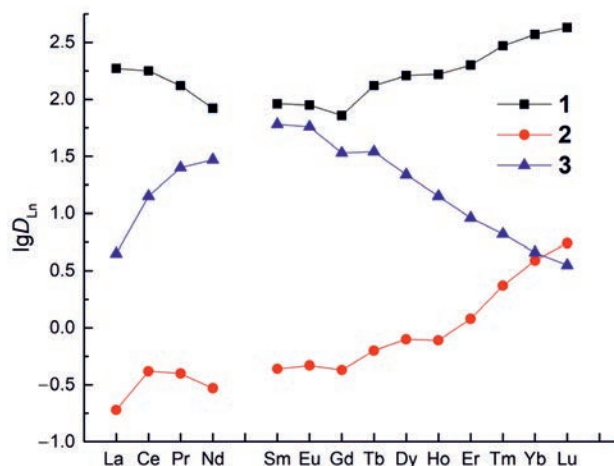


Рис. 5. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 0.01 моль/л HNO_3 растворами 0.01 моль/л соединений 1–3 в дихлорэтано, содержащем 0.05 моль/л $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

соединения 1 на группу $\text{C}(\text{O})\text{NOct}_2$ приводит к снижению экстракции ионов Ln(III) растворами соединений 2 и 3 в дихлорэтано. Замена дихлорэтано на $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в качестве растворителя сопровождается увеличением D_{Ln} при экстракции соединениями 2 и 3 во всем исследованном диапазоне изменения концентрации HNO_3 в водной фазе. В случае соединения 1 такое увеличение отмечено только при $[\text{HNO}_3] < 1.5$ моль/л. При более высокой концентрации HNO_3 замена дихлорэтано на $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в качестве растворителя сопровождается снижением D_{Ln} . Эффект увеличения D_{Ln} при замене дихлорэтано на ИЖ в качестве разбавителя снижается в ряду соединений $3 > 2 > 1$ по мере увеличения их экстракционной способности этих соединений в дихлорэтано.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2024 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИФАН РАН и ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. 1S, 2S с концентрационными зависимостями коэффициентов распределения. <https://doi.org/10.31857/S0033831124040031>

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. Аляпышев М. Ю., Бабаин В. А., Устынюк Ю. А. // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. N 9. С. 943; *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustyynyuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. <https://doi.org/10.1070/RCR4588>
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229. DOI: 10.1039/C7CS00574A
4. Wilson A. M., Bailey P. J., Tasker P. A. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 123.
5. Werner E. J., Biros S. M. // *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 2067.
6. Bhattacharyya A., Mohapatra P.K. // *Radiochim. Acta.* 2019. V. 107. P. 931.
7. Розен А. М., Крупнов Б. В. // *Успехи химии*. 1996. Т. 65. N 11. С. 1052–1079; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>
8. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1986. Vol. 4. N 3. P. 449. <https://doi.org/10.1080/07366298608917877>
9. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 1999. Т. 41. № 4. С. 331. *Chmutova M.K., Litvina M.N., Pribylova G.A., Ivanova L.A., Smirnov I.V., Shadrin A.Yu., Myasoedov B.F.* // *Radiochemistry*. 1999. Vol. 41. № 4. P. 349.
10. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Yarkovich A.N., Safronova Z.V. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2009. Vol. 27. P. 551. <https://doi.org/10.1080/07366290903044683>
11. Демин С.В., Жиров В.И., Неведов С.Е., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // *ЖНХ*. 2012. Т. 57. № 6. С. 970; *Demin S.V., Nefedov S.E., Zhilov V.I., Baulin V. E., Tsivadze A. Y.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57. N 6. P. 897. <https://doi.org/10.1134/S0036023612060095>
12. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин Д.В., Баулин В.Е. // *ЖОХ*. 2020. Т. 90. № 6. С. 919.
13. Kolarik Z. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2013. Vol. 31. P. 24. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700589>
14. Riano S., Foltova S.S., Binnemans K. // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 307. <https://doi.org/10.1039/c9ra08996>
15. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Mehmood T., Lee M.S. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 325. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07199-1>
16. Atanassova M. // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 343. ID 117530. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117530>
17. Белова В.В. // *Радиохимия*. 2021. Т. 63. № 1. С. 3; *Belova V.V.* // *Radiochemistry*. 2021. V. 63. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S106636222101001X>
18. Sun T., Zhang Y., Wu Q., Chen J., Xia L., Xu C. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. Vol. 35. P. 408. <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142>
19. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // *Радиохимия*. 2022. Т. 64. № 2. С. 164; *Turanov A.N.,*

- Karandashev V.K., Yarkevich A.N. // *Radiochemistry*. 2022. Vol. 64. № 2. P. 163.
https://doi.org/10.1134/S1066362222020072
20. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Kostikova G.V., Fedoseev A.M. // *Radiochim. Acta*. 2023. Vol. 111. P. 601.
21. Pribilova G., Smirnov I., Novikov A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. Vol. 295. P. 83.
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Рычков В.Н., Цивадзе А.Ю. // *ЖНХ*. 2016. Т. 61. № 3. С. 396.
23. Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M. // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35. P. 1168.
https://doi.org/10.1021/ic951325x
24. Nash K.L., Jensen M.P. // *Sep. Sci. Technol.* 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257.
https://doi.org/10.1081/SS-100103649
25. Binnemans K. // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 2592.
26. Gaillard C., Boltoeva M., Billard I., Georg S., Mazan V., Ouadi A., Ternova D., Henning C. // *ChemPhysChem*. 2015. Vol. 16. P. 2653.
https://doi.org/10.1002/cphc.201500283

Effect of Ionic Liquid on the Extraction of Lanthanides(III) from Nitric Acid Solutions with Phosphoryl-Containing Podands

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, V. E. Baulin^{c*}, and D. V. Baulin^d

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

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

^c*Institute of Physiologically Active Substances of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia.*

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

*e-mail: mager1988@gmail.com

Received April 22, 2024; revised May 26, 2024; accepted May 29, 2024

The effect of the ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide, on the extraction of lanthanides(III) from nitric acid solutions with phosphoryl-containing podands (2-(2-diphenylphosphoryl)-4-ethylphenoxy)methyl)diphenylphosphine oxide (**1**), (2-(2-diphenylphosphoryl)-4-ethylphenoxy)ethyl)diphenylphosphine oxide (**2**), and 2-[2-(diphenylphosphoryl)-4-ethylphenoxy]-N, N-diethylacetamide (**3**) was studied. The stoichiometry of the extracted complexes was determined. The efficiency of extraction of lanthanides(III) with solutions of compounds **1–3** in dichloroethane from nitric acid solutions increases in the order $3 < 2 < 1$. It has been established that, when replacing dichloroethane with an ionic liquid as a diluent, the extraction efficiency increases. The magnitude of this effect decreases in the series of compounds $3 > 2 > 1$. In the case of compound **1**, the replacement of dichloroethane with an ionic liquid as a solvent is accompanied by a decrease in the extraction of lanthanides(III) at $[\text{HNO}_3] > 1.5 \text{ M}$.

Keywords: extraction, lanthanides(III), phosphoryl-containing podands, ionic liquids

УДК 66.061.35:669.886:546.42

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДИБЕНЗО-21-КРАУН-7 И ЕГО РАСТВОРА В 1,2-ДИХЛОРЭТАНЕ ПРИ КОНТАКТЕ С ДИОКСИДОМ АЗОТА

© 2024 г. А. М. Кощеева^{а*}, К. В. Шеламова^а, А. В. Родин^а, А. В. Ананьев^{б**}

^аНаучно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
107140 Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5

^бВысокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара,
123060, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а

e-mail: *koscheeva@secnrs.ru, **AIVAnanyev@bochvar.ru

Получена 15.04.2024, после доработки 15.07.2024, принята к публикации 15.07.2024

Исследована термическая стабильность дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7) и его раствора в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ) после контакта с диоксидом азота, являющимся продуктом деструкции азотной кислоты. Показано, что в инертной и окислительной атмосферах наблюдаются экзотермические процессы, сопровождающиеся выделением соединений в газообразном состоянии. Состав соединений, образующихся после контакта с диоксидом азота, определен методом газовой хроматомасс-спектрометрии. Отмечены различия в продуктах деструкции при температуре 300°C между исходным ДБ21К7 и его раствором в ДХЭ, с одной стороны, и аналогичными образцами после контакта с NO₂, с другой стороны.

Ключевые слова: краун-эфир, дихлорэтан, экзотермический эффект, продукты термической деструкции, метод синхронного термического анализа, газовая хроматомасс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0033831124040049

ВВЕДЕНИЕ

При экстракционной переработке отработавшего ядерного топлива на радиохимических предприятиях для выделения ценных компонентов (урана и плутония) используют нейтральный экстрагент — три-*n*-бутилфосфат в углеводородном разбавителе. При этом рафинат представляет собой высокоактивные отходы (ВАО), которые, согласно предлагаемой концепции фракционирования, разделяют на отдельные группы (фракции) в зависимости от физико-химических свойств радионуклидов [1]. Поскольку рафинат является азотнокислым (до 4 моль/л HNO₃) и сложным по химическому составу, то необходимо, чтобы применяемые при экстракции соединения обладали радиационной, химической и термической стойкостью [2]. При этом важно учитывать, что в условиях радиационно-химического воздействия при контакте экстракционной смеси с раствором азотной кислоты не исключено образование продуктов гидролиза, радиолитического окисления. Данные продукты деградации способны накапливаться в экстрагенте, что может оказать влияние на безопасность технологического процесса [3]. В качестве одних из возможных экстрагентов для выделения короткоживущей цезий-стронциевой фракции рассматриваются краун-эфиры в полярных разбавителях [4, 5].

Известно, что краун-эфиры являются радиационно-химически устойчивыми соединениями [6–8]. Так, например, при облучении дициклогексано-18-краун-6, селективного по отношению к стронцию, в смеси разбавителей фторированного и изододецилового спиртов в соотношении 60/40% соответственно при максимальной мощности дозы гамма-облучения 80 Вт·ч/л показатели по извлечению стронция оставались постоянными [9]. При облучении экстракционной смеси ди-*трет*-бутилциклогексано-18-краун-6 в смеси (50/50%) изододециловый спирт/*n*-додекан в контакте с равным объемом 4.0 моль/л HNO₃ с помощью γ -источника ⁶⁰Со при мощности дозы 0.93 Гр/с отмечена достаточно высокая устойчивость к гидролизу и радиолитическому разложению экстрагента [10, 11]. Исследования по радиолитической стабильности селективных по отношению к цезию краун-эфиров и производных каликсаренов описаны в источниках [12, 13]. Результаты показывают, что супрамолекулярные агенты устойчивы в азотнокислых средах с высокой радиоактивностью. Так, в работе [13] авторы на основании проведенных экспериментов выстроили экстрагенты в следующей последовательности по радиационной стабильности: каликс[4]арен-бензо-бис-краун-6 > каликс[4]арен-бис-краун-6 > каликс[4]арен-нафто-бис-краун-6 > бис(октилокси)каликс[4]арен-моно-краун-6, а наилучшим разбавителем

являлась ионная жидкость — бис(трифторметилсульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазола.

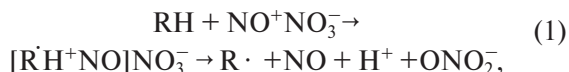
Несмотря на многочисленные исследования по радиационно-химической стабильности краун-эфиров, в литературных источниках практически не встречается информация по образующимся продуктам деструкции экстракционных систем на основе краун-эфиров при длительном контакте с окислителем (процессы нитрования) и в случаях нарушения температурного режима в технологическом оборудовании. Только в совокупности всех данных возможно оценить безопасность применения данного класса экстрагентов на радиохимических производствах.

Необходимо отметить, что на процессы нитрования экстракционных смесей КЭ + разбавитель могут влиять мощность и доза излучения, природа излучения, природа экстрагента и разбавителя, состав водных растворов и температура. Также из литературных источников известно, что под действием ионизирующего излучения происходит радиолитическое разложение азотной кислоты, в результате чего образуются продукты в виде оксидов азота [14], из которых NO_2 часто является нитрующим агентом в жидких средах.

Для возможного повторного использования оборотного органического раствора необходимо удаление образующихся продуктов нитрования, поскольку их накопление негативно повлияет на коэффициенты очистки и гидродинамику экстракционных процессов [15]. При этом в экстрагенте могут присутствовать нерезэкстрагированные остаточные количества продуктов деления, которые могут вступать в реакции комплексообразования с продуктами деградации экстрагента или разбавителя. Если определить продукты нитрования экстракционных смесей КЭ + разбавитель, то можно в технологическом процессе предусмотреть меры, повышающие безопасность при их практическом применении.

Одним из возможных способов имитировать процессы нитрования в экстракционных системах может быть контакт с диоксидом азота (продукт деструкции азотной кислоты) или его димером (нитрозилнитратом

ONONO_2), при котором может протекать следующая химическая реакция [16, 17]:



где R — органическое соединение.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение термической стабильности селективного по отношению к цезию краун-эфира — дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7), а также экстракционной смеси ДБ21К7 + 1,2-дихлорэтан после длительного контакта с окислителем — оксидом азота NO_2 , включая анализ образующихся летучих продуктов деструкции, в случаях возможного нарушения нормальной эксплуатации технологического процесса выделения цезий-стронциевой фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований применяли краун-эфир ДБ21К7 (ИРЕА) и растворитель — 1,2-дихлорэтан ДХЭ (ООО «Русхим») без дополнительной очистки. Концентрированную азотную кислоту очищали методом рэлееской перегонки кислот без кипения для удаления примесных элементов.

Процесс нитрования имитировали пропусканием NO_2 по схеме, представленной на рис. 1.

В качестве исследуемых образцов использовали 0.1 г чистого краун-эфира ДБ21К7 и экстракционную смесь, состоящую из 0.1 моль/л ДБ21К7 в ДХЭ.

После контакта диоксида азота с исследуемыми образцами емкость плотно закрывали и выдерживали 3 сут для имитации нарушения нормальной эксплуатации в технологическом процессе. В случае использования раствора краун-эфира в разбавителе после выдержки 3 сут испаряли ДХЭ, чтобы при дальнейшем анализе величина теплового эффекта от ДХЭ была минимальной. Для отгонки разбавителя применяли ротаторный испаритель при температуре его кипения 80–85°C.



Рис. 1. Схема контакта исследуемых образцов с диоксидом азота.

ДБ21К7 и экстракционную смесь после контакта с диоксидом азота анализировали методом синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA 449 F3 Jupiter (Германия) с последующей идентификацией продуктов деструкции методом газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборах Agilent 8890GC (США)–Jeol Q1500MS (Япония) с применением встроенной базы данных NIST 2020 г. Условия проведения экспериментов представлены в табл. 1 и 2.

Анализа термической стабильности и продуктов деструкции для ДБ21К7 и его раствора в ДХЭ после

контакта с диоксидом азота проводили в сравнении с аналогичными системами до контакта с NO₂, изученными в одинаковых условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование свойств ДБ21К7 после контакта с оксидом азота

Термограмма нагрева ДБ21К7 после контакта с NO₂ (образец 2) в сравнении с исходным краун-эфиром (образец 1) представлена на рис. 2.

Таблица 1. Исходные параметры для анализа образцов ДБ21К7 и его раствора в ДХЭ методом СТА

Номер образца	Образец	СТА					
		масса навески, мг	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}, ^\circ\text{C}$	скорость нагрева, град/мин	тигель	среда
1	ДБ21К7 (до контакта с NO ₂)	10.1	30	600	5	Корундовый с крышкой	Инертная (Ar)
2	ДБ21К7 (после контакта с NO ₂)	1.6					Инертная (Ar)
		3.1					Окислительная (Ar : воздух 1 : 10)
3	ДБ21К7 в ДХЭ (после контакта с NO ₂)	26.5					Инертная (Ar)
		22.7					Окислительная (Ar : воздух 1 : 10)
4	ДБ21К7 в ДХЭ (до контакта с NO ₂)	8.6					Инертная (Ar)

Таблица 2. Исходные параметры для анализа образцов ДБ21К7 и его раствора в ДХЭ методом ГХ-МС

Образец	ДБ21К7, ДБ21К7 в ДХЭ (до контакта с NO ₂)	ДБ21К7 (после контакта с NO ₂)	ДБ21К7 в ДХЭ (после контакта с NO ₂)
Колонка	Agilent HP-5 MS (30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм)		
Газ-носитель	Гелий		
Скорость потока газа	1.5 мл/мин		
Деление потока газа-носителя	Без деления		
Температура инжектора	250°C		
Температура интерфейса	270°C		
Температура хроматографической колонки*	80; 180°C		120°C
Источник ионизации	Электронный удар		
Энергия ионизации	70 эВ		
Температура источника ионизации	230°C		
Диапазон масс (режим сканирования)	m/z 10–600		

Примечание. *Разные температуры использовали для идентификации легко- и труднолетучих соединений.

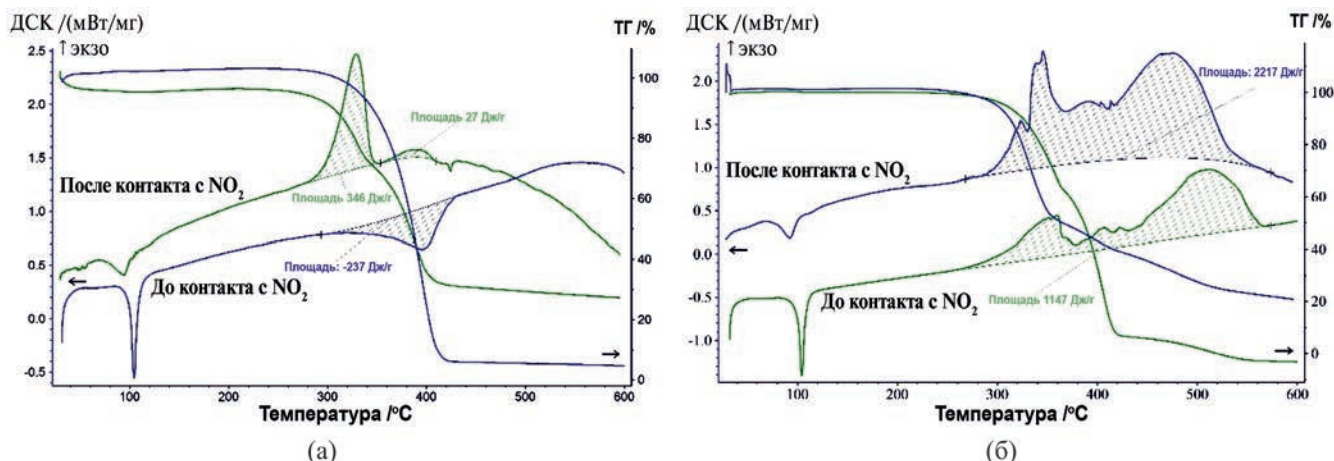


Рис. 2. Термограммы нагрева образцов ДБ21К7 до [18] и после контакта с NO_2 при скорости нагрева 5 град/мин в атмосферах: а – инертной, б – окислительной.

Нагрев образца ДБ21К7 после контакта с NO_2 в инертной атмосфере сопровождается последовательным двухстадийным экзотермическим процессом в области температур 260–420°C. Величина общего теплового эффекта составляет порядка 370 ± 20 Дж/г. Данные экзотермические процессы предположительно связаны с образующимися продуктами деградации краун-эфира после контакта с NO_2 , поскольку в исходном ДБ21К7 видимых эффектов в инертной атмосфере с выделением тепла не наблюдается.

При замене инертной атмосферы на окислительную нагрев образца 2 сопровождается растянутым во времени экзотермическим эффектом при температуре выше 280°C.

Наблюдаемый в окислительной атмосфере многостадийный экзотермический эффект характерен как для образца 2, так и для исходного ДБ21К7, что свидетельствует о взаимодействии краун-эфира с кислородом воздуха (окисление). При этом в температурной области 300–380°C имеются видимые отличия в интенсивности экзотермических процессов, что следует

связать с разложением или окислением образующихся продуктов деградации.

Для идентификации соединений, образующихся в процессе разложения ДБ21К7 после контакта с NO_2 , проведен хроматографический анализ отходящих газов. Хроматограммы легко- и труднолетучих соединений разложения образца 2 после контакта с NO_2 в инертной атмосфере при температуре 400°C, которые соответствуют максимуму скорости потери массы при нагревании (рис. 3), при разных температурах колонки представлены на рис. 3.

В результате анализа полученных хроматограмм образца 2 идентифицированы 2-метил-1,3-диоксолан, 1,4-диоксан, фенол, 3-метил-5-этилфенол, 2-гидроксibenзальдегид, а также «тяжелые» соединения – 3-метил-5-этилфенол, 2,3-дигидро-1,4-бензодиоксин, бензо-15-краун-5 (бензопроизводное краун-эфиров с меньшим размером полости кольца).

Следует отметить, что идентифицированные в инертной атмосфере продукты деградации ДБ21К7 после контакта с NO_2 , в целом, совпадают с продуктами

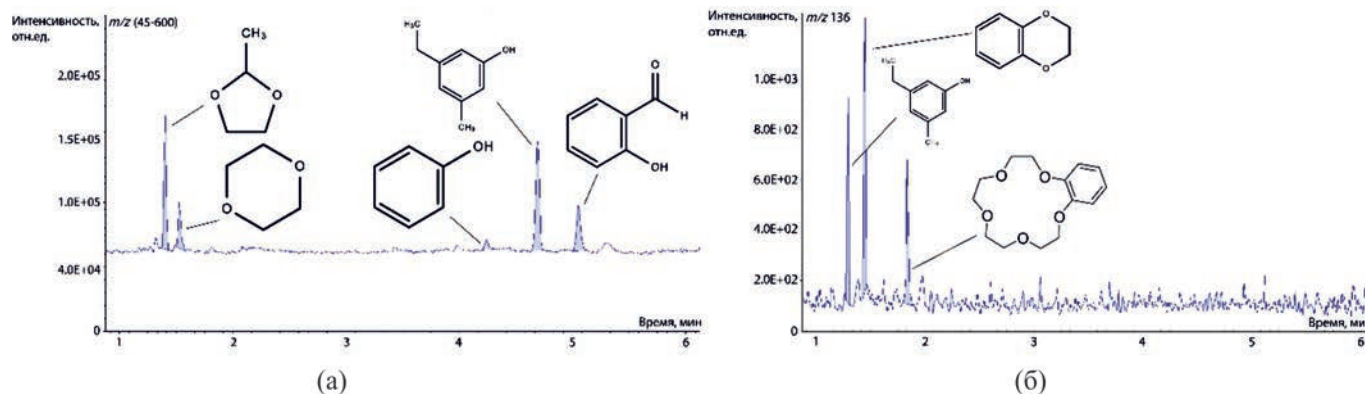


Рис. 3. Хроматограмма легко- и труднолетучих соединений – продуктов разложения образца 2 при температуре 400°C в инертной атмосфере. Температура хроматографической колонки, °C: а – 80, б – 180.

термического разложения, отмеченными в работе [18], за исключением 1,4-диоксана, который не найден в продуктах термораспада исходного краун-эфира при температуре колонки 80°C (рис. 4).

При переходе от инертной атмосферы к окислительной нагрев образца 2 сопровождается выходом летучих продуктов: 2-метил-1,3-диоксолана, 3-метил-5-этилфенола, 3-метил-5-этилфенола, 1,3-бензодиоксол-2-она, 2,3-дигидро-1,4-бензодиоксина, бензо-15-крауна-5 при температурах колонки 80 и 180°C (рис. 5).

Необходимо отметить, что неорганические газообразные соединения практически не разделяются на хроматографической колонке ГХ и поступают в масс-детектор одновременно с остальными газами, представляющими из себя атмосферу, в которой проводится нагрев. В связи с данным обстоятельством для оценки выхода оксидов азота было принято решение осуществлять идентификацию суммы NO и NO₂ по пику $m/z = 46$, поскольку в окислительной среде, предположительно, NO окисляется O₂ до NO₂, у которого в масс-спектре присутствует данный пик, не перекрывающийся с пиками, характерными для N₂, O₂, CO₂ и H₂O. В результате были построены зависимости выделения суммы газов NO и NO₂, присутствующих в

продуктах деструкции образца 2 в окислительной атмосфере (рис. 6).

Анализ рис. 6 показал, что в окислительной атмосфере выход оксидов азота начинается с 50-й минуты и соответствует началу экзотермического эффекта в диапазоне температур 280–380°C, что позволяет сделать вывод о распаде или окислении нитросодержащих продуктов в данном температурном диапазоне.

Проанализировав полученные термограммы ДБ21К7 после контакта с NO₂ в инертной и окислительной атмосферах, а также образующиеся соединения в газообразном состоянии, мы можем заключить, что:

→ в области температур 50–110°C видимых тепловых эффектов и продуктов деструкции не обнаружено;

→ контакт ДБ21К7 с диоксидом азота приводит к образованию продуктов, разлагающихся с выделением тепла, в которых идентифицированы оксиды азота, 1,4-диоксан, не характерные для разложения исходного краун-эфира;

→ идентифицированные продукты, а именно 2-метил-1,3-диоксолан, 1,4-диоксан, фенол, являются пожаровзрывоопасными.

Исследование свойств раствора ДБ21К7 в ДХЭ при контакте с NO₂

Раствор ДБ21К7 в ДХЭ после контакта с NO₂ (образец 3) и испарения разбавителя был проанализирован методом СТА. Термограмма нагрева образца 3 в инертной и окислительной атмосферах представлена на рис. 7.

В качестве референтного образца использовали раствор ДБ21К7 в ДХЭ до контакта с NO₂ (образец 4), для которого в инертной атмосфере процессы с выделением тепла в исследуемом температурном диапазоне (до 600°C) отсутствуют. При этом нагрев в инертной атмосфере образца 3 после контакта с NO₂ сопровождается экзотермическими процессами, которые начинаются при температуре выше 120°C, при этом общее

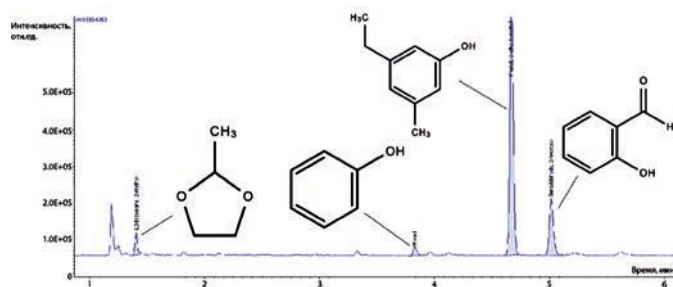


Рис. 4. Хроматограмма летучих соединений разложения образца 1 при температуре 400°C в инертной атмосфере (температура хроматографической колонки 80°C).

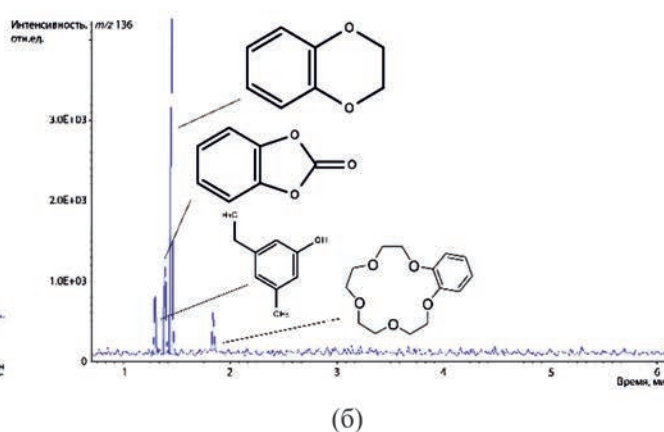
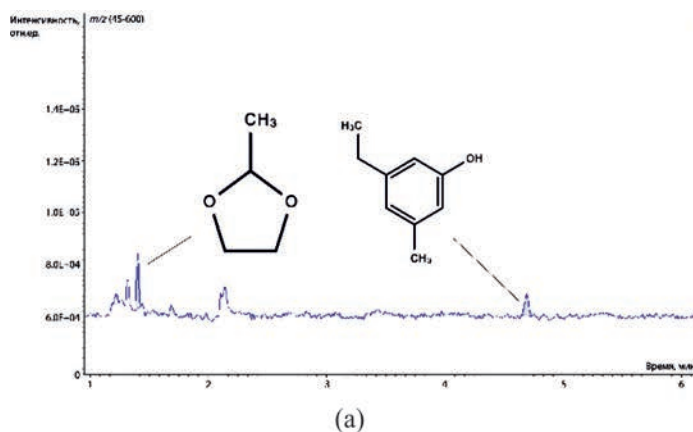


Рис. 5. Хроматограмма легко- и труднолетучих продуктов разложения образца 2 при температуре 325°C в окислительной атмосфере. Температура хроматографической колонки, °C: а — 80, б — 180.

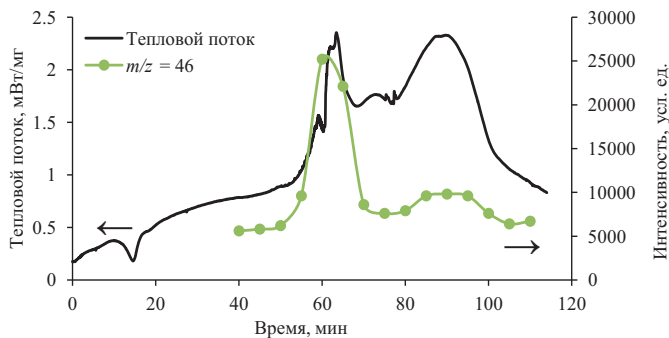


Рис. 6. Интенсивность пика $m/z = 46$, наложенная на термограмму нагрева образца 2 в окислительной атмосфере.

тепловыделение составляет порядка 1200 Дж/г (тепловой эффект рассчитан на массу образца после полного испарения ДХЭ). Сравнение термограмм нагрева образцов 2 (рис. 1, а) и 3 (рис. 7, а) в инертной атмосфере в одинаковых условиях свидетельствует о

том, что в случае использования ДБ21К7 в ДХЭ тепловой процесс имеет более сложный характер, что может быть связано с образованием большего числа продуктов деструкции смеси. Нагрев в окислительной атмосфере сопровождается экзотермическими процессами с общим тепловыделением порядка 2500 Дж/г (рассчитано на массу краун-эфира после полного испарения ДХЭ). Температура начала эффекта совпадает с наблюдаемой при нагреве образца 3 в инертной атмосфере ($>120^\circ\text{C}$).

В результате анализа летучих продуктов разложения образца 3 после контакта с NO_2 в инертной атмосфере при температуре 120°C , которая соответствует максимуму скорости потери массы на термограмме (рис. 7), был отмечен выход легколетучего ДХЭ, используемого в качестве разбавителя, который к моменту испытаний испарился не полностью из образца. В точке максимума экзотермического эффекта (300°C) для инертной и окислительной атмосфер определен наибольший выход летучих соединений (рис. 8).

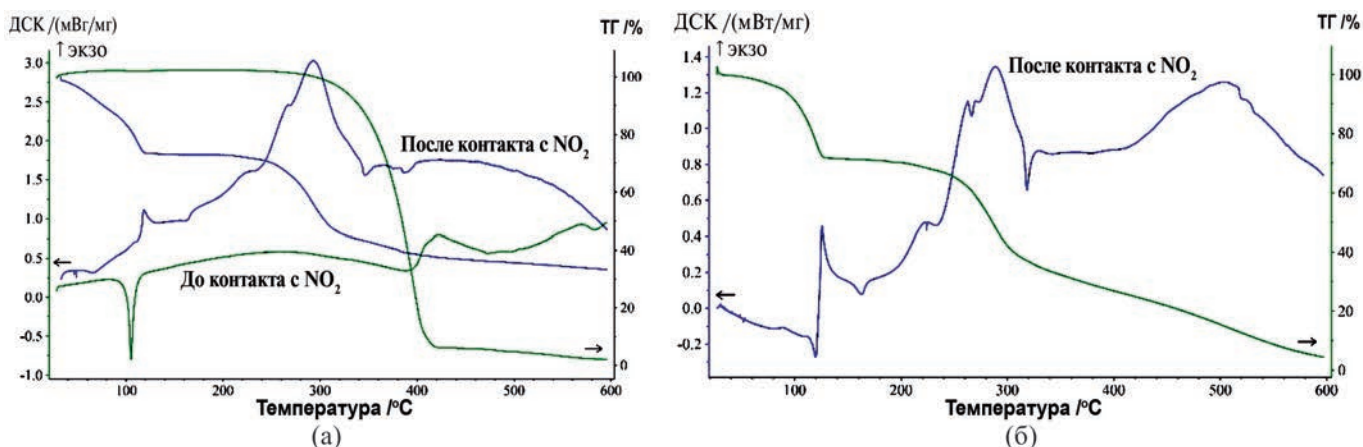


Рис. 7. Термограмма нагрева образца 3 и 4 при скорости нагрева 5 град/мин в атмосферах: а – инертной, б – окислительной.

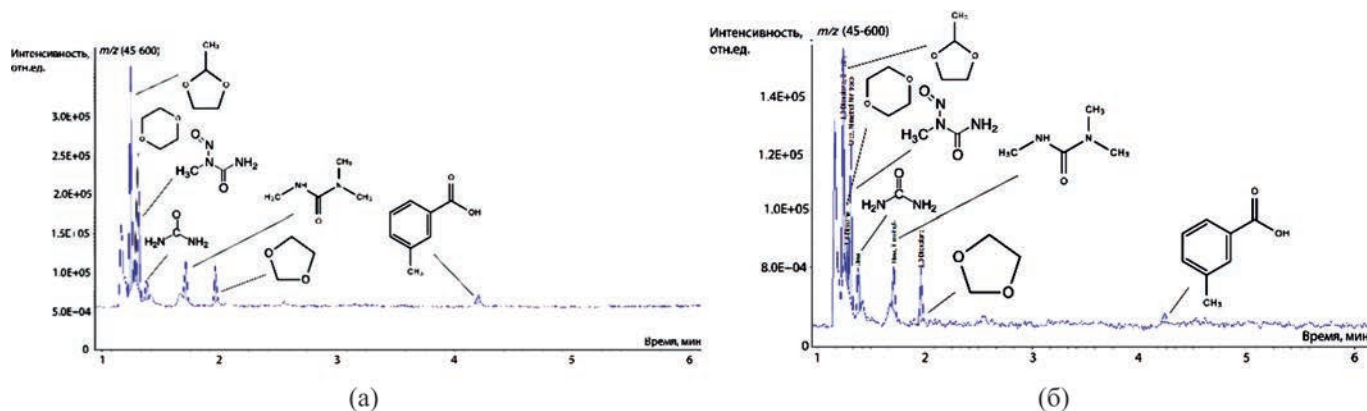


Рис. 8. Хроматограмма летучих соединений разложения образца 3 при температуре 300°C в атмосферах (температура хроматографической колонки 120°C): а – инертной, б – окислительной.

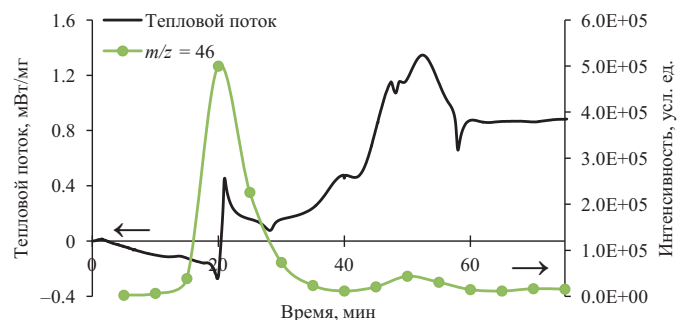


Рис. 9. Интенсивность сигнала $m/z = 46$, наложенная на термограмму нагрева образца 3 после контакта с NO_2 в окислительной атмосфере.

Анализ рис. 8 показал, что для образца 3 наблюдается выделение следующих соединений в газообразном состоянии: 2-метил-1,3-диоксолан, 1,4-диоксан, 1,3-диоксан, карбамид, N-метил-N-нитрозокарбамид, триметилкарбамид, как в инертной, так и в окислительной атмосферах. При этом в инертной атмосфере была также идентифицирована 3-метилбензойная кислота.

Аналогично предыдущим экспериментам, была построена зависимость интенсивности сигнала $m/z = 46$ от времени и сопоставлена с термограммой нагрева образца 3 в окислительной атмосфере, которая представлена на рис. 9.

Как видно из рис. 9, интенсивность выделения оксидов азота ($m/z = 46$) возрастает в момент времени 20 и 50 мин, что соответствует испарению ДХЭ в области температур 100–120°C и протеканию основного процесса тепловыделения. Предположительно при контакте диоксида азота с раствором ДБ21К7 в ДХЭ образуются промежуточные неустойчивые нитросоединения, которые при нагреве в окислительной атмосфере разлагаются до оксидов азота [19]. Либо диоксид азота растворяется в ДХЭ и выделяется одновременно с его испарением. После завершения испарения ДХЭ в диапазоне температур 120–150°C наблюдается экзотермический эффект, который, вероятно, связан с разложением или окислением продуктов, образующихся при взаимодействии ДБ21К7 в ДХЭ с диоксидом азота, о чем свидетельствует второй максимум пика $m/z = 46$ на 50-й минуте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных исследований по термической стабильности краун-эфира ДБ21К7 и его раствора в 1,2-дихлорэтаноле после контакта с NO_2 диоксидом азота установлено, что при контакте с NO_2 образуются продукты, разлагающиеся при повышенной температуре с выделением тепла и газов, нехарактерных для исходного экстрагента. Так, методом газовой хроматомасс-спектрометрии для ДБ21К7 после контакта с NO_2 обнаружен

1,4-диоксан, а для раствора ДБ21К7 в ДХЭ после контакта с NO_2 — карбамид, N-метил-N-нитрозокарбамид, триметилкарбамид, 3-метилбензойная кислота и оксиды азота. Общий тепловой эффект разложения раствора ДБ21К7 в ДХЭ после контакта с NO_2 в окислительной атмосфере может достигать 2500 Дж/г, что в соответствии с документом [20] позволяет классифицировать ее как потенциально способную к саморазложению. При этом в инертной атмосфере отмечены экзотермические процессы с тепловыделением порядка 1200 Дж/г, не характерные для исходного раствора ДБ21К7 в ДХЭ.

Таким образом, при оценке безопасности технологии фракционирования радиоактивных отходов, в частности выделения короткоживущей цезий-стронциевой фракции методом жидкостной экстракции краунсодержащими соединениями из азотнокислых сред, при нормальной эксплуатации не наблюдаются процессы с выделением тепла. Однако в случаях нарушений нормальной эксплуатации (связанных с разгерметизацией оборудования и отклонениями от температурного режима, вследствие чего возможно осушение органических растворов) необходимо учитывать протекание экзотермических процессов в оборудовании с образованием пожаровзрывоопасных соединений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кощеев В.А., Логунов М.В., Шадрин А.Ю., Рыкунова А.А., Шмидт О.В. // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 6 – 16.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2022-2-6-16>
2. Махлярчук В.В., Затонский С.В. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 5. С. 883–909.
<https://doi.org/10.1070/rc1992v061n05abeh000958>
3. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических радиохимических процессов. М.: НТЦ ЯРБ, 2009. 196 с.
4. Нестеров С.В. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 9. С. 840–855.
<https://doi.org/10.1070/rc2000v069n09abeh000586>
5. Кошечева А.М., Родин А.В., Ананьев А.В. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 303–309.
6. Закурдаева О.А., Нестеров С.В., Фельдман В.И. // VI Рос. конф. «Актуальные проблемы химии высоких энергий». М., 2015. С. 192–195.
7. Chaudhary A., Rawat E. // Int. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 2014. P. 1–30.
<https://doi.org/10.1155/2014/509151>
8. Nesterov S.V., Zakurdaeva O.A., Kochetkova M.A., Kuchkina I.O. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2020. Vol. 69. № 7. P. 1329–1335.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2906-4>

9. Matel L., Bilbao T. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1989. Vol. 137. N 3. P. 183–190.
<https://doi.org/10.1007/bf02167773>
10. Еремин В.В. Макроциклические соединения в ядерных технологиях: Учеб. пособие. СПб., 2022. 52 с.
11. Sharma J.N., Khan P.N., Dhami P.S., Jagasia P., Tessy V., Kaushik C.P. // Sep. Purif. Technol. 2019. Vol. 229. ID 115502.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.032>
12. Wang J., Zhuang S. // Nucl. Eng. Technol. 2020. Vol. 52. N 2. P. 328–336.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2019.08.001>
13. Xu C., Yuan L., Shen X., Zhai M. // Dalton Trans. 2010. Vol. 39. № 16. P. 3897–3902.
<https://doi.org/10.1039/B925594J>
14. Horne G.P., Gregson C.R., Sims H.E., Orr R.M., Taylor R.J., Pimblott S.M. // J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 121. N 4. P. 883–889.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12061>
15. Блажева И.В., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю. Патент № 2473144 С1. Заявл. 26.06.2011; опубл. 20.01.2013.
16. Давыдов Е.Я., Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Похолок Т.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 599–607.
17. Давыдов Е.Я., Гапонова И.С., Похолок Т.В., Парийский Г.Б., Заиков Г.Е. // Хим. физика и мезоскопия. 2007. Т. 9. № 2. С. 112–134.
18. Родин А.В., Кошечева А.М., Шеламов К.В., Гезалян Л.В., Понизов А.В., Ананьев А.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2024. № 1. С. 3–14.
19. Баллод А.П., Штерн В.Я. // Успехи химии. 1976. 45. № 8. С. 1428–1460.
20. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. United Nations, 2019. 21st Ed. Vol. 1. 470 p.

Thermal Stability of Dibenzo-21-Crown-7 and Its Solution in 1,2-Dichloroethane in Contact with Nitrogen Dioxide

A. M. Koscheeva^{a*}, K. V. Shelamov^a, A. V. Rodin^a, and A. V. Ananiev^{b***}

^aScientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety, Moscow, 107140 Russia

^bBochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, 123060 Russia
e-mail: *koscheeva@secnrs.ru, **AlVAnanyev@bochvar.ru

Received April 15, 2024; revised July 15, 2024; accepted July 15, 2024

The thermal stability of dibenzo-21-crown-7 (DB21C7) and its solution in 1,2-dichloroethane (DCE) after contact with nitrogen dioxide, which is a product of nitric acid degradation, was studied. It is shown that exothermic processes accompanied by the release of gaseous products are observed in inert and oxidizing atmosphere. The compounds formed after contact with nitrogen dioxide were determined by gas chromatography–mass spectrometry. Differences in gaseous products in the temperature range of 300°C were noted for the initial crown ether and for DB21C7 and its solution in DCE after contact with NO₂.

Keywords: crown ether, dichloroethane, exothermic effect, thermal degradation products, simultaneous thermal analysis, gas chromatography–mass spectrometry

УДК 622.276:552.52.08

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИОДА И КАРБОНАТНОГО КОМПЛЕКСА УРАНИЛА НА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© 2024 г. Е. П. Красавина, К. В. Мартынов, К. Г. Арзуманова, А. В. Гордеев,
А. Ю. Бомчук, В. О. Жаркова, С. А. Кулюхин*

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

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

Получена 06.05.2024, после доработки 12.07.2024, принята к публикации 12.07.2024

Исследованы процессы локализации I_2 , I^- и $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ из водных растворов в статических условиях на металлосодержащих глинопорошках из каолиновых глин месторождения «Кампановское» и из бентонитовых глин месторождений «10-й Хутор» и «Динозавровое». Исследования проводили с Cu-, Ni-, Zn- и Fe-содержащими глинопорошками, обработанными раствором 2 моль/л гидразин гидрата. Показано, что комплекс $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ не сорбируется на синтезированных глинистых материалах из водных растворов в статических условиях. Установлено, что синтезированные глинистые материалы способны не только уменьшать количество молекулярной формы иода в водном растворе, но и сорбировать ионную форму иода из водного раствора KI практически на 100% при концентрации I^- менее 10^{-2} моль/л.

Ключевые слова: каолиновые глины, бентонитовые глины, d -элементы, гидразин гидрат, трикарбонатный комплекс уранила, иод, иодид-ион, локализация

DOI: 10.31857/S0033831124040052

В настоящее время практически на всех объектах захоронения или хранения радиоактивных отходов система инженерных барьеров безопасности (ИББ) включает глинистый буферный материал, основным назначением которого является ограничение и задержка выхода радионуклидов в окружающую среду [1–5]. Известно, что глины обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам, причем наиболее высокие значения свойственны минералам группы монтмориллонита, самые низкие значения — каолиниту [6]. Адсорбция анионов проявляется слабее адсорбции катионов и происходит на боковых сколах, площадь которых составляет ничтожную долю всей поверхности глинистых частиц в целом [6]. Так, глинистыми материалами практически не сорбируется U(VI) в виде анионного карбонатного комплекса $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ [7].

Одним из долгоживущих радионуклидов, представляющих радиологическую опасность, является ^{129}I ($T_{1/2} = 15.7 \times 10^6$ лет) [8]. Данный радионуклид может присутствовать в природных водах как в виде анионов I^- , IO^- , IO_3^- и IO_4^- , так и в молекулярной форме I_2 . В работах [9–11] показано, что при pH 7 и выше I^- практически не сорбируется на Ca-бентоните, а Cl^- (аналог I^-) — на каолините.

В работе [12] исследована сорбция Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , I^- , IO_3^- , SeO_3^{2-} и SeO_4^{2-} на геополимерах на основе

метакаолина состава $K_2O : SiO_2 : H_2O = 1 : 1 : 13$ и показано, что данные геополимеры эффективно сорбируют катионы (Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+}) и практически не сорбируют анионы (I^- , IO_3^- , SeO_3^{2-} и SeO_4^{2-}).

В то же время в результате щелочной активации поверхности глин возможно увеличить адсорбционную способность глин в отношении анионов. Кроме того, введение в состав глин металлов в различных химических формах позволяет увеличить адсорбцию анионов. Так, в работах [13, 14] отмечено, что модифицирование бентонита полигидроксокаатионами Zr^{IV} , Fe^{III} и Al^{III} методом соосаждения приводит к увеличению сорбционной емкости полученных сорбентов по отношению к хромат-, арсенат- и селенит-анионам. В работе [15] исследована сорбция TcO_4^- на Mn^{II} -, Cr^{III} - и Sn^{II} -бентонитах, полученных методом ионного обмена с бентонитом, содержащим более 70% Ca-монтмориллонита. Установлено, что эффективность сорбции TcO_4^- на Mn-бентоните составляет 35% при pH 5, в то время как на Cr- и Sn-бентонитах — 100%.

В работе [16] исследована сорбция I^- на бентонитовой глине с осажденным на ней AgCl. Установлено, что в результате образования AgI степень сорбции микроколичеств $^{131}I^-$ из дистиллированной воды на синтезированном композите составляет 99%, в то время как на чистой бентонитовой глине — 32%.

В то же время, учитывая количество материалов, используемых в инженерных барьерах безопасности, применение Ag-содержащих композитов экономически невыгодно. Кроме того, не исключено, что в реальных природных условиях из-за присутствия в воде сульфид-ионов возможно их взаимодействие с AgI с образованием Ag_2S , растворимость которого на несколько порядков ниже, чем растворимость AgI. В результате в раствор будет переходить иодид-ион.

В связи с вышесказанным цель работы состояла в изучении процессов локализации анионных ионов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, I^- и молекулярного I_2 на модифицированных металлосодержащих каолиновых и бентонитовых глинах в статическом режиме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соли, щелочи и кислоты, использовавшиеся в работе, были марки х.ч.

В работе использовали водные растворы 10^{-3} – 10^{-1} моль/л I_2 и KI.

Для приготовления карбонатных комплексов UO_2^{2+} в водном растворе использовали растворы следующего состава: $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-4}$ моль/л, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.034$ моль/л. При данном соотношении компонентов и pH 8 в растворе существуют только комплексные ионы состава $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

В работе использовали глинопорошки из каолиновых глин месторождения «Кампановское» (КГПО-23 и КГПО-28) и из бентонитовых глин месторождений «10-й Хутор» (ХБГП) и «Динозавровое» (ДБ). Минеральный состав глин, используемых в работе, определяли методом рентгенографического количественного фазового анализа. Съемку рентгенограмм проводили на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) в ВИМС (Москва). Условия съемки: монохроматизированное CuK_α -излучение (графитовый монохроматор на дифрагированном излучении), режим работы рентгеновской трубки: $V = 50$ кВ, $I = 40$ мА, режим записи рентгенограмм непрерывный, шаг – $0.02^\circ 2\theta$, время набора импульсов – 1.0 с. Пробоподготовку, съемку и обработку рентгенограмм проводили в соответствии с методическими рекомендациями НСОММИ № 191 «Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта» и НСОММИ № 68 «Экспрессный рентгенографический полуколичественный фазовый анализ глинистых минералов».

Глины имели следующий состав: КГПО-23 – 48% каолинита, 28% кварца, 5% Са-монтмориллонита, 2% иллита, 8% калиевого полевого шпата, 2% плагиоклаза, 2% доломита; КГПО-28 – 81% каолинита, 9% кварца, 2% Са-монтмориллонита, 2% иллита, 6% калиевого полевого шпата; ХБГП – 20% Na-монтмориллонита, 51% Са-монтмориллонита, 4% каолинита, 12% кварца, 1% иллита, 4% калие-

вого полевого шпата, 5% плагиоклаза, 3% кальцита; ДБ – 41% Na-монтмориллонита, 45% Са-монтмориллонита, 13% кварца, 0.5% анатаза.

Модифицирование глин проводили импрегнированием ионами металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) с последующей обработкой раствором 2 моль/л гидразин гидрата (ГГ).

На первой стадии введение ионов металлов в глинистые материалы осуществляли путем их сорбции из 1.0 моль/л азотнокислых растворов в течение 7 сут при комнатной температуре. В результате сорбции ионов металлов наблюдалось изменение цвета глинистых материалов. Полученные материалы промывали водой и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Концентрацию металлов в исходных и маточных растворах определяли по методикам, приведенным в работе [17]. Следует отметить, что для ряда металлов не наблюдалось сорбции на глинистых материалах. Исследованные металлы практически не сорбировались на КГПО-28.

На второй стадии глинистые материалы, содержащие d -элементы, обрабатывали раствором 2.0 моль/л ГГ. Для ряда материалов наблюдалось изменение окраски, связанное с изменением состояния окисления металлов. Кроме того, с целью выяснения влияния ГГ на свойства глинистых материалов исходные глины также обрабатывали ГГ.

Все образцы в процессе синтеза после каждой выдержки в жидкой среде высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре в течение 10 сут.

В табл. 1 приведены условия синтеза, данные по содержанию металлов в глинистых материалах и их обозначения, а на рис. 1 – исходные и металлосодержащие глинистые материалы после обработки ГГ.

В работе исследовали процессы локализации I_2 , I^- и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на синтезированных глинистых материалах из водных растворов в статических условиях.

Эксперименты по локализации I_2 и I^- проводили следующим образом. К 10 мл водных растворов 10^{-3} – 10^{-1} моль/л I_2 или KI добавляли 0.1–0.2 г исследуемого глинистого материала. Твердую фазу оставляли в контакте с раствором на 7 сут при комнатной температуре, периодически перемешивая суспензию. После окончания эксперимента твердую фазу отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали ее 3 раза водой и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Маточный раствор объединяли с промывками. В объединенном растворе определяли концентрацию I_2 или I^- .

Количество I_2 в объединенном растворе определяли колориметрическим способом по изменению светопоглощения ионов I_3^- в водном растворе [18]. Метод определения очень чувствителен (предел обнаружения 5 мкг/мл), причем молярный

Таблица 1. Условия синтеза, данные по содержанию металлов и обозначения металлсодержащих глинистых материалов

Исходный глинистый материал	Условия синтеза	Концентрация металла, мг/г	Обозначение
КГПО-23	Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C	—	КГПО-23-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C	28.6	КГПО-23-Fe
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C		КГПО-23-Fe-ГГ
	2. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C	14.8	КГПО-23-Ni
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		КГПО-23-Ni-ГГ
КГПО-28	Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C	—	КГПО-28-ГГ
ХБГП	Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C	—	ХБГП-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C	25.2	ХБГП-Fe
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ХБГП-Fe-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C	51.2	ХБГП-Cu
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ХБГП-Cu-ГГ
ДБ	Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C	—	ДБ-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C	11.2	ДБ-Fe
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ДБ-Fe-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C	22.8	ДБ-Ni
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ДБ-Ni-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C	57.6	ДБ-Cu
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ДБ-Cu-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C	57.6	ДБ-Zn
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ДБ-Zn-ГГ

коэффициент светопоглощения ϵ для I_3^- при $\lambda = 350$ нм составляет 25000 л/(моль·см).

Определение I_2 проводили следующим образом. Аликвоту нейтрального анализируемого раствора (5 мл), содержащего от 20 до 200 мкг I_2 , помещали в мерную колбу (25 мл) и прибавляли 1 мл 1.0 М КИ. Доводили объем раствора до 25 мл и тщательно перемешивали. Через 1 ч измеряли прозрачность

раствора с использованием синего светофильтра на полосе поглощения ионов I_3^- ($\lambda = 350$ нм) в кюветах с толщиной слоя 1–3 см. Прозрачность стандартного раствора определяли через такой же промежуток времени.

Количество I_2 рассчитывали по калибровочному графику, для построения которого использовали стандартные растворы с содержанием I_2 в диапазоне



Рис. 1. Исходные и металлсодержащие глинистые материалы после обработки ГГ. Расположение образцов слева направо, 1-й ряд сверху: КГПО-23-ГГ, КГПО-23-Fe-ГГ, КГПО-23-Ni-ГГ, КГПО-28-ГГ; 2-й ряд сверху: ХБГП-ГГ, ХБГП-Fe-ГГ, ХБГП-Cu-ГГ, ДБ-ГГ; 3-й ряд сверху: ДБ-Fe-ГГ, ДБ-Ni-ГГ, ДБ-Cu-ГГ, ДБ-Zn-ГГ.

от 0 до 1.0 мг. Стандартные растворы для измерений готовили так же, как и анализируемый раствор.

Определение иодид-иона проводили титриметрическим методом по Фольгарду [19].

Зная исходное количество иода (I_2 или I^-), взятого в эксперимент, и количество иода в объединенном растворе, рассчитывали количество локализованного иода α (%) по уравнению

$$\alpha = ((m_0 - m_1)/m_0) \cdot 100, \quad (1)$$

где m_1 — количество иода в объединенном растворе, m_0 — исходное количество иода, взятое в эксперимент.

Эксперименты по локализации $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ из водных растворов в статических условиях проводили по методике, приведенной в работе [20].

Рентгенограммы модифицированных глинистых материалов снимали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern PANalytical (Нидерланды) при следующих параметрах: излучение CuK_α (длина волны 1.5418 Å),

Ni фильтр, 40 кВ, 15 мА. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 с^{-1} и шаге сканирования 2θ , равном 0.011° .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2–5 приведены порошковые рентгенограммы исходных и металлсодержащих глинистых материалов до и после обработки ГГ. Одновременно на рисунках приведены порошковые рентгенограммы образцов водонасыщенных исходных глин (обозначение — Марка глины-W), характеристики которых приведены в работе [20].

Как видно из рисунков, порошковые дифрактограммы металлсодержащих глин без обработки ГГ содержат рефлексы, аналогичные рефлексам, наблюдаемым для водонасыщенных образцов исходных глин. Для каолиновых глин в основном присутствуют рефлексы, относящиеся к кварцу и каолиниту, а для бентонитовых глин — кварцу и

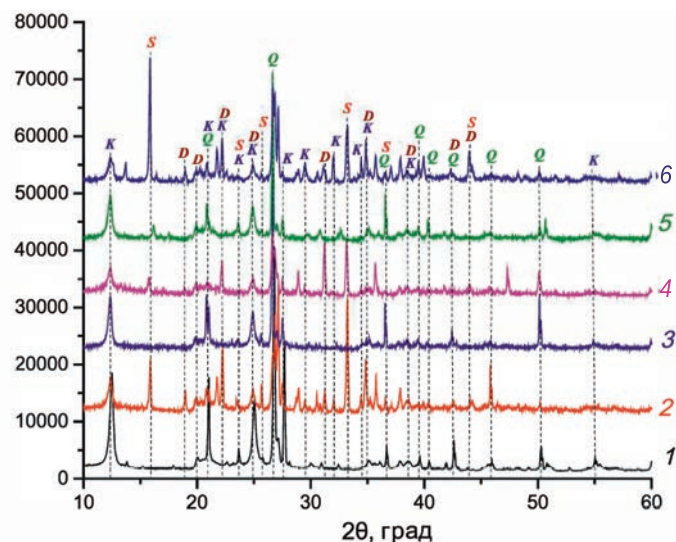


Рис. 2. Исходная и металлсодержащая глина КГПО-23 до и после обработки ГГ. 1 – КГПО-23-W, 2 – КГПО-23-ГГ, 3 – КГПО-23-Fe, 4 – КГПО-23-Fe-ГГ, 5 – КГПО-23-Ni, 6 – КГПО-23-Ni-ГГ; K – каолинит [21], Q – кварц [22], D – диаспор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$.

монтмориллониту в Na- и Ca-форме. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что сорбированные ионы *d*-элементов практически не влияют на минеральный состав глинистых образцов.

В отличие от образцов, не обработанных ГГ, порошковые дифрактограммы всех образцов, обработанных ГГ, помимо рефлексов вышеуказанных соединений содержат также дополнительные рефлексы.

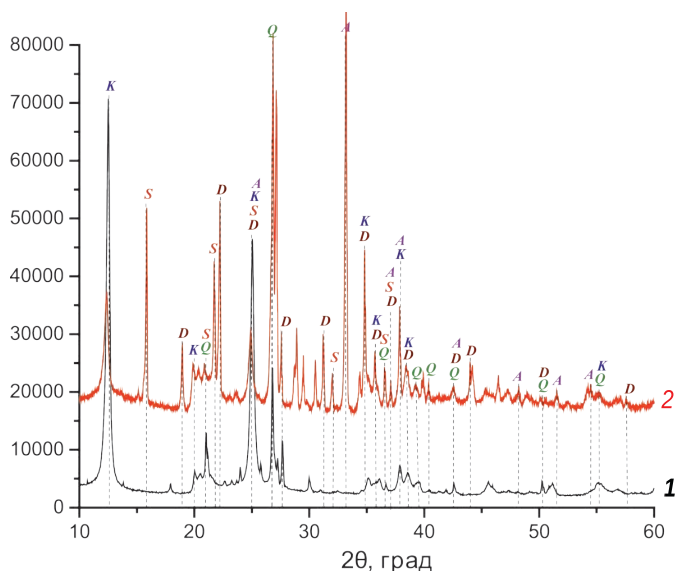


Рис. 3. Глина КГПО-28 до и после обработки ГГ. 1 – КГПО-28-W, 2 – КГПО-28-ГГ; K – каолинит [21], Q – кварц [22], D – диаспор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ [25], S – кремневая кислота [24], A – алюминат кальция $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ [26].

Так, на дифрактограммах каолиновых глин (рис. 2 и 3) наблюдаются дополнительные отражения, относящиеся к минералу диаспор состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [23] (или $\text{AlO}(\text{OH})$ [25]) и кремневой кислоте $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [24]. Также на дифрактограмме КГПО-28-ГГ присутствуют отражения, характерные для алюмината кальция состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ [26] (рис. 3).

Присутствие на дифрактограммах рефлексов, относящихся к алюминату кальция, кремневой кислоте и гидратированным формам оксида алюминия, указывает на растворение каолинита и кварца под действием раствора 2.0 моль/л ГГ.

Так же, как и для каолиновых глин, на дифрактограммах металлсодержащих образцов бентонитовых глин, обработанных ГГ, помимо рефлексов, характерных для водонасыщенных необработанных ГГ исходных глин, присутствуют рефлексы, характерные для кремневой кислоты и алюмосиликатов кальция (рис. 4 и 5). Так, на дифрактограммах образцов на основе ХБГП наблюдаются отражения, характерные для кремневой кислоты состава $\text{H}_x\text{Si}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 8, 2$; $y = 8, 14$; $z = 20, 29$) [27, 28] и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [29] (или $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ [30]) (рис. 4).

На дифрактограммах образцов на основе глины ДБ, обработанных ГГ, помимо рефлексов, принадлежащих кварцу и различным формам монтмориллонита, также присутствуют отражения кремневой кислоты состава $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [28], алюминатов кальция различного состава ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [29], $\text{CaAl}_{13.2}\text{O}_{20.8}$ [33] $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ [34]) и гидроксидов алюмината кальция состава $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ [35] (рис. 5).

Присутствие на дифрактограммах рефлексов, относящихся к различным формам алюмината кальция и кремневой кислоты, указывает на растворение монтмориллонита и кварца под действием раствора 2.0 моль/л ГГ.

В результате частичного растворения кварца, каолинита и монтмориллонита в растворе 2.0 моль/л ГГ в составе материалов образуются соединения, способные локализовывать анионные формы элементов, включая I^- и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

Исследование локализации комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на модифицированных глинистых материалах, содержащих и не содержащих *d*-элементы, в статических условиях показало, что данный комплексный анион не захватывается исследованными образцами.

Кроме того, в результате обработки металлсодержащих глинистых материалов раствором 2.0 моль/л ГГ возможно как частичное, так и полное восстановление *d*-элементов, либо образование комплексных ионов $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)_n]^{x+}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}$; $x = 2, 3$) в составе глинистых материалов. Как отмечалось в работе [36], при обработке металлсодержащих композитных материалов растворами гидразин гидрата для Cu^{II} наблюдалось образование наночастиц Cu^0 , а для Ni^{II} и Zn^{II} – комплексных ионов $[\text{M}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{H}_4)_n]^{2+}$.

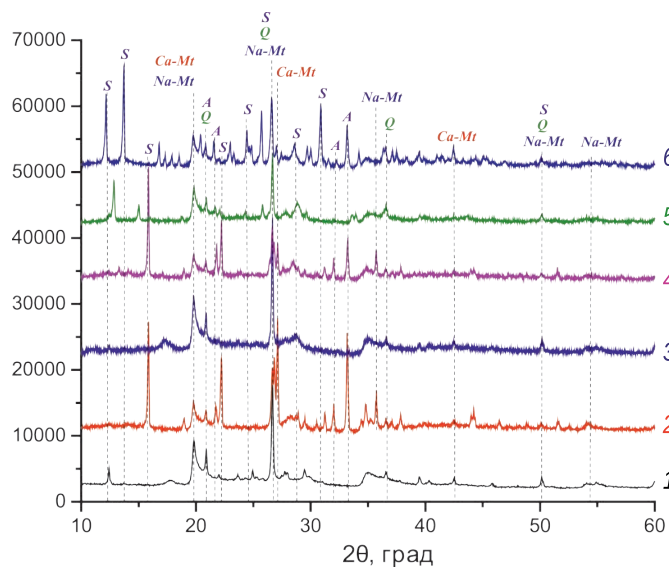


Рис. 4. Исходная и металлсодержащая глина ХБГП до и после обработки ГГ. 1 – ХБГП-В, 2 – ХБГП-ГГ, 3 – ХБГП-Fe, 4 – ХБГП-Fe-ГГ, 5 – ХБГП-Cu, 6 – ХБГП-Cu-ГГ; Q – кварц [22], S – кремневая кислота $H_xSi_yO_z \cdot nH_2O$ ($x = 8, 2; y = 8, 14; z = 20, 29$) [27, 28], A – алюминат кальция $Ca_3Al_2O_6$ [29] (или $Ca_9Al_6O_{18}$ [30]), Na-Mt – монтмориллонит в Na-форме [31], Ca-Mt – монтмориллонит в Ca-форме [32].

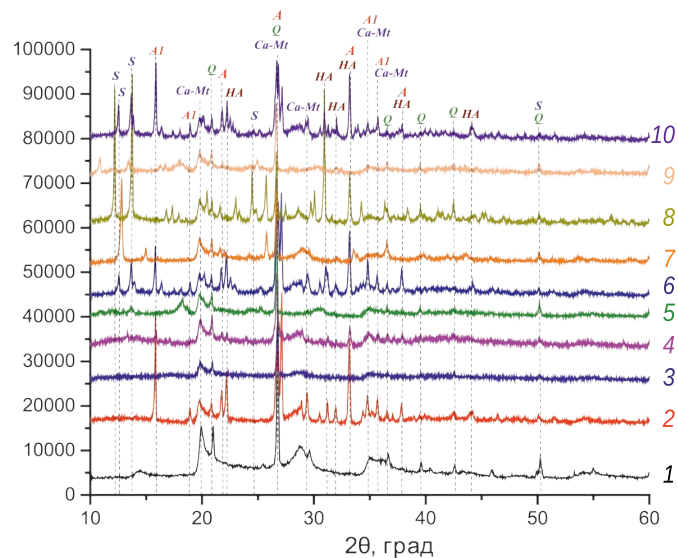


Рис. 5. Исходная и металлсодержащая глина ДБ до и после обработки ГГ. 1 – ДБ-В, 2 – ДБ-ГГ, 3 – ДБ-Fe, 4 – ДБ-Fe-ГГ, 5 – ДБ-Ni, 6 – ДБ-Ni-ГГ, 7 – ДБ-Cu, 8 – ДБ-Cu-ГГ, 9 – ДБ-Zn, 10 – ДБ-Zn-ГГ; Ca-Mt – монтмориллонит в Ca-форме [32], Q – кварц [22], S – кремневая кислота $H_2Si_4O_{29} \cdot xH_2O$ [28], A – алюминат кальция $Ca_3Al_2O_6$ [29], Al – алюминат кальция $CaAl_{13.2}O_{20.8}$ [33] (или $CaAl_2O_4 \cdot 8.5H_2O$ [34]), HA – гидроксикальций алюминат кальция водный $Ca_2Al(OH)_7 \cdot 6.5H_2O$ [35].

Для Fe^{III} , вероятнее всего, будет протекать восстановление до Fe^{II} с образованием комплексов $[Fe^{II}(N_2H_4)]^{2+}$ [37].

Наличие как наночастиц Cu^0 , так и комплексных ионов Ni^{II} и Zn^{II} с ГГ в составе композитных материалов позволило авторам работы [38] провести практически 100%-ную конверсию I_2 в I^- в водном теплоносителе первого контура АЭС с реакторами типа ВВЭР. Наличие аналогичных химических форм для исследованных d-элементов в составе глинистых материалов позволяет предположить возможность уменьшения количества I_2 в водных растворах за счет его восстановления до I^- .

Предварительные эксперименты по контакту водных растворов I_2 с глинами, не содержащими металлов, показали, что количество I_2 в растворе не уменьшается.

В табл. 2 приведены данные по изменению концентрации I_2 в водном растворе после контакта с модифицированными металлсодержащими глинистыми материалами. Как видно из табл. 2, во всех случаях наблюдается заметное уменьшение концентрации I_2 в растворе. Так, при исходной концентрации I_2 , равной 0.1, 0.01 и 0.001 моль/л, уменьшение концентрации I_2 в растворе составляет ~75, ~80 и 100% соответственно. При этом необходимо отметить, что заметное уменьшение интенсивности окраски растворов вплоть до полного исчезновения происходит в зависимости от концентрации I_2 в течение уже первых 1–10 мин.

Следует отметить, что уменьшение количества I_2 в водном растворе может быть связано как с его восстановлением до I^- , так и с его сорбцией на модифицированных металлсодержащих глинистых материалах. В первом случае после восстановления возрастает количество I^- в растворе, что может сказываться на степени извлечения иода из раствора. С другой стороны, сорбция I_2 на модифицированных металлсодержащих глинистых материалах может быть представлена, по нашему мнению, многостадийным процессом. Вначале происходит сорбция молекул I_2 из водных растворов на центрах, содержащих различные формы металлов, с образованием на поверхности глинистых материалов связи $I_2 \cdots M^0$ или $I_2 \cdots [M^{II}(N_2H_4)_n]^{2+}$. Затем происходит восстановление I_2 до I^- , в результате которого либо образуется малорастворимый иодид, либо I^- выходит в раствор. Данный процесс требует дополнительного исследования.

Далее представляло интерес выяснить, происходит ли сорбция I^- на исследованных глинистых материалах. В табл. 3 приведены данные по сорбции I^- из водного раствора на синтезированных глинистых материалах.

Как видно из табл. 3, емкость всех синтезированных глинистых материалов, за исключением КГПО-23-Ni-ГГ, по отношению к I^- близка и составляет ~0.1 г I^- на 1 г глинистого материала.

Таким образом, синтезированные глинистые материалы способны не только уменьшать количество

Таблица 2. Данные по уменьшению количества I_2 в растворах в присутствии модифицированных металлосодержащих глинистых материалов ($V_{\text{раствора}} = 10$ мл, $m_{\text{ГМ}} = 0.1\text{--}0.2$ г, $T = 298$ К, время контакта твердой и жидкой фазы – 7 сут)

Глинистый материал	Количество I_2 , ммоль					
	исходное	конечное	исходное	конечное	исходное	конечное
КГПО-23-Ni-ГГ	1.00	0.25	0.10	0.02	0.01	0
КГПО-23-Fe-ГГ		0.25		0.02		
ХБГП-Fe-ГГ		0.26		0.02		
ХБГП-Cu-ГГ		0.26		0.02		
ДБ-Fe-ГГ		0.26		0.01		
ДБ-Ni-ГГ		0.25		0.02		
ДБ-Cu-ГГ		0.25		0		
ДБ-Zn-ГГ		0.25		0.01		

Таблица 3. Данные по сорбции I^- на модифицированных металлосодержащих глинистых материалах из водного раствора ($V_{\text{раствора}} = 10$ мл, $m_{\text{ГМ}} = 0.1\text{--}0.2$ г, $T = 298$ К, время контакта твердой и жидкой фазы – 1 сут)

Глинистый материал	Концентрация I^- , моль/л					
	исходная	конечная	исходная	конечная	исходная	конечная
КГПО-23-Ni-ГГ	0.10	0.09	0.01	0.01	0.001	0
КГПО-23-Fe-ГГ		0.10		0		
ХБГП-Fe-ГГ		0.09				
ХБГП-Cu-ГГ		0.08				
ДБ-Fe-ГГ		0.10				
ДБ-Ni-ГГ		0.09				
ДБ-Cu-ГГ		0.10				
ДБ-Zn-ГГ		0.10				

молекулярной формы иода в водном растворе, но и сорбировать ионную форму иода из раствора.

Таким образом, синтезированные металлосодержащие глинистые материалы могут найти применение в составе инженерных систем безопасности в хранилищах как отработанного ядерного топлива, так и радиоактивных отходов. Однако для подтверждения данного предположения в будущем необходимо провести аналогичные исследования с использованием природных вод, присутствующих в местах хранилищ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенофазовый анализ на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern PANalytical (Нидерланды) проводили в центре коллективного пользования физическими методами

исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste* / Eds

- M.J. Apted, J. Ahn. Duxford: Woodhead, 2017. 2nd Ed. ISBN: 978-0-08-100652-8
2. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н., Зубков А.А., Прищеп А.А. // Радиоактивные отходы. 2020. № 3 (12). С. 39–53.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-3-39-53>
 3. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н., Зубков А.А., Прищеп А.А. // Радиоактивные отходы. 2020. № 4 (13). С. 42–57.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-42-57>
 4. Sellin P., Leupin O.X. // Clays Clay Miner. 2013. Vol. 61. N 6. P. 477–498.
<https://doi.org/00010.1346/CCMN.2013.0610601>
 5. Tan Y., Xu X., Ming H., Sun D. // Ann. Nucl. Energy. 2022. Vol. 165. ID 108660.
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108660>
 6. Медведева Н.А., Ситева О.С., Середин В.В. // Вестн. ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2018. Т. 18. № 2. С. 118–128.
<https://doi.org/10.15593/2224-9923/2018.4.2>
 7. Liu C., Xu Q., Xu Y., Wang B., Long H., Fang S., Zhou D. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331. N 1. P. 597–607.
<https://doi.org/10.1007/s10967-021-08123-x>
 8. Blokhin P.A., Bogatov S.A., Boldyrev K.A., Sobolev D.A. // Radioactive Waste. 2024. N 1 (26). P. 57–68.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2024-1-57-68>
 9. Goo J.-Y., Kim B.-J., Kwon J.-S., Jo H.Y. // Appl. Clay Sci. 2023. Vol. 245. ID 107141.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107141>
 10. Tsai T.-L., Tsai S.-C., Chang D.-M., Cheng W.-H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 330. N 3. P. 1317–1327.
<https://doi.org/10.1007/s10967-021-08041-y>
 11. Fukatsu Y., Yotsuji K., Ohkubo T., Tachi Y. // Appl. Clay Sci. 2021. Vol. 211. ID 106176.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106176>
 12. Niu X., Elakneswaran Y., Islam C.R., Provis J.L., Sato T. // J. Hazard. Mater. 2022. Vol. 429. ID 128373.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128373>
 13. Никитина Н.В., Казаринов И.А., Фартукова Е.В. // Изв. Саратовск. ун-та. Нов. Сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. N 1. С. 20–24.
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-1-20-24>
 14. Никитина Н.В., Комов Д.Н., Казаринов И.А., Никитина Н.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 2. С. 191–199.
 15. Buzetzký D., Kovacs E.M., Nagy M.N., Konya J. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 322. N 3. P. 1771–1776.
<https://doi.org/10.1007/s10967-019-06852-8>
 16. Тюпина Е.А., Прядко А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23. № 1. С. 74–85.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023/10995>
 17. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1957. Т. 2.
 18. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. М.: Химия, 1995. С. 69.
 19. Метод Фольгарда // Электронный ресурс: https://referatwork.ru/category/obrazovanie/view/212766_metod_fol_gardac (дата посещения: 25.04.2024)
 20. Красавина Е.П., Мартынов К.В., Арзуманова К.Г., Бессонов А.А., Гордеев А.В., Бомчук А.Ю., Жаркова В.О., Кулюхин С.А. // Радиохимия. 2024. Т. 66, № 2. С.
 21. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-075-0938, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (каолинит).
 22. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-085-0798, кварц.
 23. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-002-0291, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (диаспор).
 24. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-031-0582, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (кремневая кислота).
 25. JCPDS—Inter. Centre for Diffraction Data. PDF 01-074-1879, $\text{AlO}(\text{OH})$ (диаспор).
 26. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-033-0252, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (алюминат кальция).
 27. JCPDS—Inter. Centre for Diffraction Data. PDF 00-035-0061, $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (кремневая кислота, гидрат).
 28. JCPDS—Inter. Centre for Diffraction Data. PDF 00-045-0423, $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (кремневая кислота, гидрат).
 29. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-038-1429, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (алюминат кальция).
 30. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-070-0839, $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (алюминат кальция).
 31. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-029-1498, $\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (монтмориллонит в Na-форме).
 32. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-013-0125, $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (монтмориллонит в Ca-форме).
 33. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-048-0539, $\text{CaAl}_{13.2}\text{O}_{20.8}$ (алюминат кальция).
 34. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-029-0281, $\text{CaAl}_2\text{O}_4\cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ (алюминат кальция).
 35. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-016-0339, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (гидроксид алюминат кальция).
 36. Кулюхин С.А., Неволин Ю.М., Красавина Е.П., Румер И.А., Кулемин В.В. // Материалы Всеросс. научн. конф. «IV Байкальский материаловедческий форум (БМФ 2022)». Улан-Удэ — оз. Байкал, Россия, 2022. С. 339–340.
 37. Patil K.C., Nesamani C., Pai Verneker V.R. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1982. Vol. 12. N 4. P. 383–395.
 38. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Тишина А.А., Румер И.А., Красавина Е.П. // Радиохимия. 2010. Т. 52. № 2. С. 165–171.

Localization of Iodine and Uranyl Carbonate Complex on Metal-Containing Clay Materials from Aqueous Media

E. P. Krasavina, K. V. Martynov, K. G. Arzumanova, A. V. Gordeev, A. Yu. Bomchuk,
V. O. Zharkova, and S. A. Kulyukhin*

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

Received May 6, 2024; revised July 12, 2024; accepted July 12, 2024

The processes of localization of I_2 , I^- , and $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ from aqueous solutions under static conditions on metal-containing clay powders from kaolin clays of the Kampanovskoye deposit and from bentonite clays of the 10th Khutor and Dinovavrovoye deposits were investigated. The studies were carried out with Cu-, Ni-, Zn-, and Fe-containing clay powders treated with a 2 mol/L solution of hydrazine hydrate. It was shown that the $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ complex is not sorbed on the synthesized clay materials from aqueous solutions under static conditions. It has been established that the synthesized clay materials are capable of not only reducing the amount of the molecular form of iodine in an aqueous solution, but also sorbing the ionic form of iodine from an aqueous solution of KI to almost 100% at a concentration of I^- less than 10^{-2} mol/L.

Keywords: kaolin clays, bentonite clays, *d*-elements, hydrazine hydrate, uranyl tricarboxylate complex, iodine, iodide ion, localization

УДК 546.42:621.039.72

СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА(III, IV) МАРКИ МДМ: ПОЛУЧЕНИЕ, СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ СТРОНЦИЯ И РАДИЯ

© 2024 г. В. В. Милютин*, О. А. Кононенко, Н. А. Некрасова

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

Получена 21.03.2024, после доработки 02.05.2024, принята к публикации 07.05.2024

Определены оптимальные условия синтеза гранулированного сорбента на основе смешанного оксида Mn(III, IV) путем взаимодействия водных растворов MnSO_4 и KMnO_4 в щелочной среде: мольное отношение $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ 1.70–1.80; pH реакционной смеси 11.0–12.5; температура прокаливания 220°C. Для сорбента, полученного в оптимальных условиях, определены значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr в 0.01 М растворе CaCl_2 , статической обменной емкости по кальцию, гидромеханической прочности гранул, а также зависимости K_d ^{90}Sr от концентрации ионов натрия и кальция. Показано, что полученный сорбент обладает более высокими сорбционными характеристиками по отношению к стронцию по сравнению с известными сорбентами. Разработана технология получения опытно-промышленных партий сорбента, получившего наименование МДМ. Приведены примеры использования сорбента МДМ для очистки различных видов жидких радиоактивных отходов от радионуклидов стронция и радия.

Ключевые слова: неорганический сорбент, оксиды Mn(III, IV), получение, радиоактивные отходы, стронций-90, радий-226, очистка

DOI: 10.31857/S0033831124040067

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных видов радиоактивных отходов (РАО), образующихся при получении и использовании радиоактивных веществ в различных отраслях науки и техники, наибольшую опасность представляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) низкого и среднего уровня активности ввиду их большого объема, высокой суммарной активности, а также возможности неконтролируемого распространения в окружающей среде при радиационных авариях.

Среди способов, применяемых для очистки ЖРО от радиоактивных веществ, важное место занимают сорбционные методы ввиду возможности селективного извлечения радионуклидов из сложных по составу растворов, а также простоты технической реализации метода. В большинстве случаев сорбционные методы используют для извлечения долгоживущих радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr , вносящих основной вклад в суммарную радиоактивность ЖРО низкого и среднего уровня активности [1].

Долгоживущий радионуклид ^{90}Sr обладает высокой радиотоксичностью, которая связана с возможностью замещения кальция в костях радиоактивным стронцием при поступлении воды или пищи,

загрязненной ^{90}Sr , внутрь человеческого организма [2]. В связи с этим задача эффективной очистки ЖРО, а также радиоактивно-загрязненных природных вод от ^{90}Sr является весьма актуальной.

Для извлечения радиостронция из водных растворов, в которых он находится в основном в катионной форме, применяется метод ионного обмена с использованием органических ионообменных смол, а также природных и синтетических неорганических сорбентов различных типов [3]. Наибольшее распространение для сорбции радионуклидов стронция получили неорганические сорбенты, которые по сравнению с органическими ионитами обладают повышенной селективностью к стронцию, а также высокой химической, термической и радиационной стойкостью [4, 5].

В качестве сорбентов стронция используют: природные алюмосиликаты (глины) [6–8], природные и синтетические цеолиты [9, 10], оксигидратные сорбенты [11–14], фосфаты кальция, титана и циркония [15–18], титанаты и титаносиликаты щелочных металлов [19–26]. Среди неорганических сорбентов высокую селективность по отношению к стронцию проявляют смешанные оксигидраты марганца(III, IV) [27–32]. Селективность неорганических

сорбентов на основе оксигидратов марганца обусловлена в первую очередь так называемым «цеолитным» эффектом, когда матрица сорбента наиболее прочно удерживает ион, размер которого максимально близко соответствует размеру входных окон в кристаллической решетке сорбента [33–35].

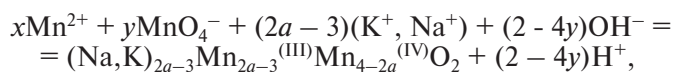
Большинство перечисленных выше сорбентов на основе смешанных оксигидратов марганца(III, IV) в процессе синтеза получают в мелкодисперсном состоянии, что исключает возможность их использования в режиме динамической сорбции.

Известен метод получения гранулированного сорбента марки ИСМ-S на основе смешанного оксида марганца(III, IV) в натрий-калиевой форме со структурой бернессита [36]. В работе [37] исследована сорбция ^{90}Sr на данном сорбенте из модельных растворов и воды промышленного водоема накопителя ПО «Маяк». Была показана высокая селективность сорбента ИСМ-S к стронцию в присутствии ионов кальция. Результаты стендовых испытаний показали возможность очистки от стронция радиоактивно-загрязненных вод промышленного водоема до норм сброса в открытую гидросеть в режиме сорбция–десорбция–регенерация. К сожалению, в начале 2000-х гг. выпуск сорбента ИСМ-S прекращен, что не позволяет рассматривать его в качестве перспективного сорбента для очистки ЖРО от радионуклидов стронция.

Настоящая работа является обобщением результатов исследований, направленных на разработку метода синтеза гранулированного неорганического сорбента на основе оксида марганца(III, IV), обладающего высокими сорбционно-селективными и эксплуатационными характеристиками, итогов адаптации разработанного метода для получения опытно-промышленных партий сорбента и результатов испытаний синтезированного сорбента для очистки реальных ЖРО от радионуклидов стронция и радия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основу синтеза сорбентов на основе оксида марганца(III, IV) была положена реакция окисления соединений марганца(II) перманганатом калия в щелочной среде согласно следующему уравнению реакции:



где $a = x/y$.

В соответствии с приведенным уравнением в щелочной среде при $x/y > 1.5$ происходит неполное окисление Mn(II) с образованием смешанного оксида Mn(III, IV) , содержащего ионы щелочных металлов Na и K, играющие роль ионообменных групп. При синтезе варьировали следующие параметры:

мольное отношение $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$, pH реакционной смеси и температуру прокалики.

Синтез образцов сорбентов проводили по следующей методике. В стеклянный стакан объемом 1 дм³ наливали 600 см³ 0.15 М раствора MnSO_4 и при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой добавляли 10 М раствор NaOH до достижения pH смеси 10–11. Не прекращая перемешивания, в полученную суспензию гидроксида марганца(II) добавляли определенное количество 0.50 М раствора KMnO_4 . Полученную суспензию осадка перемешивали и корректировали значение pH суспензии в диапазоне 10.5–12.0 1.0 М раствором NaOH . Образовавшийся осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение 16 ч. Затем осветленную часть раствора декантировали, а сгущенную суспензию осадка фильтровали через бумажный фильтр под вакуумом. Осадок на фильтре тщательно промывали дистиллированной водой и прокаливали на воздухе в диапазоне температур 120–250°C. Прокаленный материал после охлаждения погружали в воду, при этом происходило самопроизвольное растрескивание (декриптация) образца с получением гранулированного материала. Гранулы отмывали от мелкой фракции методом декантации, измельчали и рассеивали на сите с получением фракции сорбента 0.25–1.00 мм. Полученный сорбент высушивали на воздухе при 105°C до постоянной массы.

Кроме синтезированных образцов при проведении сравнительных испытаний использовали следующие сорбенты:

– ИСМ-S – смешанный оксид марганца(III, IV) в натрий-калиевой форме, лабораторный образец, синтезирован в Пермском государственном техническом университете;

– NaA – синтетический цеолит типа А, изготовитель – Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов, Башкортостан, ТУ 2163-003-15285215–2006;

– клиноптилолит Холинского месторождения, Читинская обл., содержание основной породы 60 мас%, остальное – кварц, иллит и другие сопутствующие минералы;

– Токем-100 – сульфокатионит в натриевой форме, изготовитель – ПО «ТОКЕМ», Кемерово, ТУ 2227-023-72285630-2011.

Перед использованием сорбенты промывали водой, рассеивали на сите с получением фракции сорбента 0.25–1.00 мм и высушивали на воздухе при 105°C до постоянной массы.

Сорбционные характеристики сорбентов определяли в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0.1 г, взвешенной с точностью 0.0001 г с 20 см³ раствора в течение 24 ч. В качестве жидкой фазы использовали раствор хлорида кальция с

концентрацией 0.01 моль/дм³, pH 6.0, содержащий метку радионуклида ⁹⁰Sr в количестве ~10⁵ Бк/дм³.

После окончания перемешивания сорбент отделяли от раствора путем фильтрования через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате удельную активность ⁹⁰Sr и концентрацию ионов кальция. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) ⁹⁰Sr и статической обменной емкости (СЕ) по кальцию по формулам:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

$$CE = (C_0 - C_p) \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (2)$$

где A_0 , A_p — соответственно удельная активность радионуклида ⁹⁰Sr в исходном растворе и в фильтрате, Бк/дм³; C_0 , C_p — соответственно концентрация ионов Ca²⁺ в исходном растворе и в фильтрате, ммоль/см³; V_p — объем жидкой фазы, см³; m_c — масса сорбента, г.

При испытаниях проводили не менее двух параллельных экспериментов, относительное расхождение значений K_d не превышало 10–15%, значений СЕ — не более 3–5%.

Зависимость K_d ⁹⁰Sr от концентрации ионов натрия и кальция снимали в аналогичных условиях в растворах 0.1–1.3 моль/дм³ NaNO₃ и 0.01–0.08 моль/дм³ CaCl₂ соответственно.

Удельную активность ⁹⁰Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием универсального спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия). Пробы перед измерением выдерживали в течение не менее 10 сут для установления радиоактивного равновесия пары ⁹⁰Sr–⁹⁰Y.

Концентрацию ионов Ca²⁺ в растворах определяли методом комплексонометрического титрования [38].

Эксперименты в динамических условиях проводили по следующей методике: 3.0 см³ сорбента фракции 0.25–0.50 мм, предварительно выдержанного под слоем воды в течение не менее 12 ч, в виде водной суспензии количественно переносили в стеклянную колонку с внутренним диаметром 9.5 мм. Высота слоя сорбента в колонке — 42 мм, соотношение высоты к диаметру колонки (h/d) = 4.4. В качестве очищаемого раствора использовали водопроводную воду г. Москва с содержанием 330 мг/дм³ и общей жесткостью 3.8 мг-экв/дм³, pH 7.6–7.8, содержащую метку радионуклида ⁹⁰Sr в количестве ~10⁵ Бк/дм³.

При сорбции через сорбент при помощи перистальтического насоса марки Longerpump BQ-50J (КНР) пропускали раствор со скоростью 15 см³/ч

(5.0 колоночных объемов (к.о.) в час). Фильтраты после колонки собирали по фракциям и определяли в них удельную активность ⁹⁰Sr. По результатам анализа фильтратов определяли объем раствора, выраженного в к.о., прошедшего до достижения 1%-ного проскока по ⁹⁰Sr.

Гидромеханическую прочность (ГМП) сорбентов определяли следующим образом: навеску сухого сорбента массой 1.00 ± 0.01 г с размером гранул 0.25–1.00 мм непрерывно перемешивали с 20 см³ воды в течение 24 часов. Затем сорбент количественно переносили на сито с размером ячеек 0.25 мм, тщательно промывали гранулы сорбента водой, сушили при 105°C до постоянной массы. После охлаждения до комнатной температуры сорбент взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.01 г. Величину ГМП, выраженную в процентах, рассчитывали по формуле

$$гмп = \frac{m_k}{m_0} \times 100\%, \quad (3)$$

где m_k , m_0 — масса сорбента после и до перемешивания соответственно, г.

Рентгеноструктурный анализ материалов проводили с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра Philips ADP 10 с графитовым монохроматором, излучение CuK_α.

Термогравиметрический анализ проводили с использованием дериватографа Q-1500 системы Paulik–Paulik–Erdey (Венгрия).

Химический состав сорбентов определяли после растворения навески материала в концентрированной соляной кислоте и анализа полученного раствора на содержание марганца, калия и натрия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США). Содержание Mn(III) и Mn(IV) определяли по методике [39].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При оптимизации условий синтеза сорбентов на основе оксида марганца(III, IV) в качестве целевых использовали следующие параметры: коэффициент распределения (K_d) ⁹⁰Sr, статическую обменную емкость сорбента (СЕ) по кальцию и гидромеханическую прочность гранул сорбента (ГМП).

Проведенные эксперименты показали, что образцы, обладающие максимальными значениями K_d , СЕ и ГМП, формируются при следующих условиях синтеза: молярное отношение Mn²⁺/MnO₄²⁻ 1.70–1.80; pH реакционной смеси 11.0–12.5; температура прокаливания 220°C.

Для определения характера процессов, происходящих при прокалке осадка смешанного оксида Mn(III, IV), был проведен термогравиметрический анализ, результаты которого приведены на рис. 1.

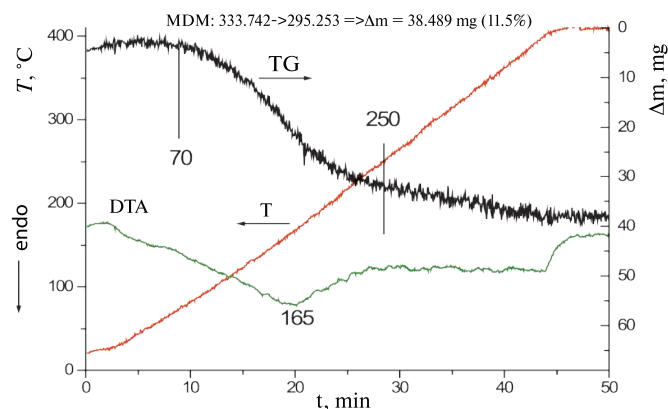


Рис. 1. Дериватограмма образца смешанного оксида Mn(III, IV).

Приведенная дериватограмма показывает, что при нагреве образца оксида Mn(III, IV) в диапазоне температур 70–250°C происходят эндотермические процессы удаления физически связанной воды, а также окисления OH-групп с образованием в составе твердой фазы групп $\equiv\text{Mn}-\text{OH}$ и $\equiv\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}\equiv$. В процессе окисления происходит уменьшение обменных OH-групп и соответственно снижение емкости по макрокомпоненту — ионам кальция, при этом значения K_d микрокомпонента — ^{90}Sr — при

Таблица 1. Сравнительные сорбционные и физико-химические характеристики образца сорбента на основе оксида марганца(III, IV) и сорбента ИСМ-S

Тип сорбента	Характеристики сорбента		
	K_d ^{90}Sr , $\text{см}^3/\text{г}$	СЕ, мг-экв/г	ГМП, %
Оксид марганца(III, IV)	1700 ± 150	1.45 ± 0.03	83 ± 3
ИСМ-S	1300 ± 150	1.30 ± 0.02	82 ± 2

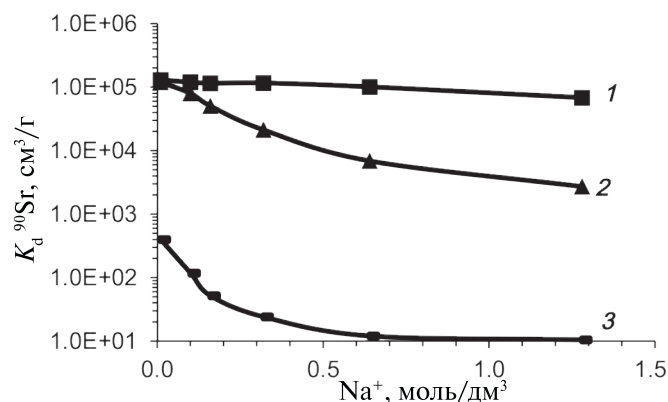


Рис. 2. Зависимость K_d ^{90}Sr от концентрации ионов натрия на сорбентах: 1 — оксид Mn(III, IV), 2 — цеолит Na-A, 3 — сульфокатионит Токем-100.

температуре прокалики ниже 220°C остаются практически на постоянном уровне, а при дальнейшем повышении температуры начинают снижаться. Селективная сорбция стронция на образцах оксида Mn(III, IV) связана, по-видимому, с формированием в составе твердой фазы оптимального соотношения групп $\equiv\text{Mn}-\text{OH}$ и $\equiv\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}\equiv$, обеспечивающего высокую емкость и селективность сорбента. Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы сорбентов, прокаленных при температурах до 220°C, имеют рентгеноаморфную структуру.

Гидромеханическая прочность гранул при повышении температуры прокалики закономерно увеличивается и достигает своего максимума при температуре 220–240°C. Таким образом, оптимальная температура прокалики для получения сорбента с высокими сорбционно-селективными и эксплуатационными характеристиками составляет 220°C.

Все дальнейшие эксперименты проводили с использованием образца, полученного в вышеприведенных оптимальных условиях. Химический состав сорбента выражается следующей брутто-формулой: $(\text{Na}, \text{K})_{0.23-0.25}\text{Mn}_{0.23-0.25}^{(\text{III})}\text{Mn}_{0.75-0.78}^{(\text{IV})}\text{O}_2 \times (1.6-1.8)\text{H}_2\text{O}$.

В табл. 1 приведены сравнительные сорбционные и физико-химические характеристики образца сорбента на основе оксида марганца(III, IV), полученного при оптимальных условиях синтеза, и сорбента ИСМ-S.

Как видно из табл. 1, сорбент, синтезированный в оптимальных условиях, обладает более высокими сорбционными характеристиками по отношению к ^{90}Sr и повышенной обменной емкостью по кальцию по сравнению с сорбентом ИСМ-S.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости K_d ^{90}Sr на образце оксида Mn(III, IV), а также синтетического цеолита Na-A и сульфокатионита Токем-100 от концентрации ионов натрия и кальция соответственно.

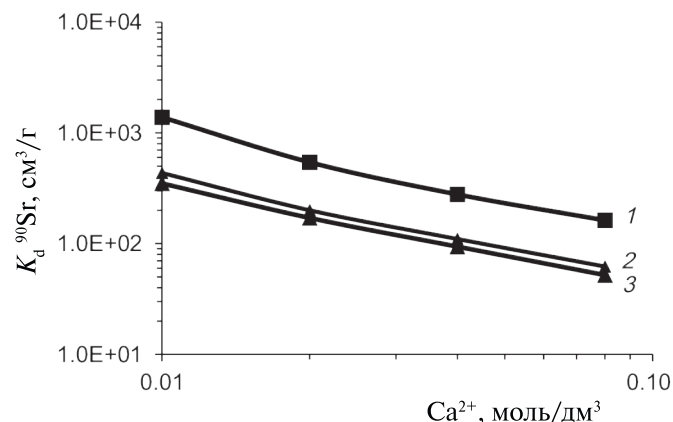


Рис. 3. Зависимость K_d ^{90}Sr от концентрации ионов кальция на сорбентах: 1 — оксид Mn(III, IV), 2 — сульфокатионит Токем-100, 3 — цеолит Na-A.

Таблица 2. Количество пропущенной водопроводной воды до наступления 1%-ного проскока по ^{90}Sr ($V_{0,01}$) для различных сорбентов

Тип сорбента	Сульфокатионит	Клиноптилолит	Цеолит NaA	Оксид Mn(III, IV)
$V_{0,01}$, К.О.	600	160	550	2100

Представленные результаты показывают, что сорбционные характеристики сорбента на основе оксида Mn(III, IV) значительно превосходят характеристики синтетического цеолита Na-A и сульфокатионита Токем-100 во всем исследованном диапазоне концентраций ионов натрия и кальция.

При сравнении рис. 2 и 3 видно, что на сорбцию стронция ионы кальция влияют значительно сильнее, чем ионы натрия, для всех изученных сорбентов, что связано с близостью химических свойств и ионных радиусов ионов стронция и кальция.

Синтезированный сорбент на основе оксида Mn(III, IV) был испытан для очистки водопроводной воды г. Москва от ^{90}Sr в динамических условиях. Для получения сравнительных результатов в аналогичных условиях проводили очистку воды с использованием синтетического цеолита Na-A, сульфокатионита Токем-100 и клиноптилолита. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что использование оксида Mn(III, IV) позволяет очистить от ^{90}Sr 2100 колоночных объемов водопроводной воды, что в 3.5–16 раз больше по сравнению с другими изученными сорбентами.

Для получения укрупненных партий различных типов неорганических сорбентов, в том числе на основе оксидов марганца, в ИФХЭ РАН была создана опытная установка синтеза неорганических сорбентов, состоящая из реактора с мешалкой объемом 1 м³, вакуумного нутч-фильтра, сушильной печи, вспомогательного и емкостного оборудования.

На данной установке была отработана технология получения укрупненных (15–20 кг) партий сорбента на основе оксида Mn(III, IV). Сорбционные характеристики лабораторных и опытно-промышленных образцов сорбентов практически совпадали. Полученный сорбент был использован в блоке сорбционной очистки передвижной установки «ЭКО-2». На данной установке было очищено от радионуклидов ^{90}Sr и ^{226}Ra 58 м³ ЖРО из емкости-хранилища ТРО Ростовского спецкомбината «Радон» и 500 м³ ЖРО из емкости-хранилища ТРО Мурманского спецкомбината «Радон». В обоих случаях удельная активность ^{90}Sr и ^{226}Ra в очищенной воде на протяжении всего времени испытаний не превышала 1 Бк/дм³, при этом ресурс сорбента полностью не был исчерпан [40].

В процессе испытаний было обнаружено, что при длительной эксплуатации установки происходит постепенное увеличение гидравлического сопротивления слоя сорбента, связанное с механическим разрушением гранул. Для получения сорбента с более высокой гидромеханической прочностью было предложено в суспензию готового осадка вносить добавки органических веществ: поливиниловый спирт, полиакриламид, ОП-10 (неионогенный ПАВ), сульфенол (анионоактивный ПАВ). Внесение органических добавок в количестве не более 5% от массы осадка позволило получить гранулы сорбента с гидромеханической прочностью 95–96% без ухудшения сорбционных характеристик [41]. Получаемый по усовершенствованной технологии сорбент получил наименование МДМ, выпускается по ТУ 2641-001-51255813-2005.

Сорбент МДМ был использован для очистки от ^{226}Ra ЖРО пункта хранения радиоактивных отходов «Саакадзе», Грузия. С использованием колонки, заполненной 75 л сорбента МДМ, было очищено 50 м³ ЖРО до норм сброса в открытую гидросеть [42].

Таким образом, проведенные исследования позволили определить оптимальные условия синтеза гранулированного сорбента на основе оксидов марганца(III, IV), обладающего высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к стронцию; провести адаптацию разработанного метода для получения опытно-промышленных партий сорбента; разработать усовершенствованную технологию получения сорбента с более высокой механической прочностью гранул. Полученный сорбент, получивший наименование МДМ, продемонстрировал высокую эффективность при опытно-промышленных испытаниях очистки ЖРО различного состава от радионуклидов стронция и радия.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // *Mendelev Comm.* 2015. Vol. 25. N 5. P. 319–328.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2015.09.001>.
2. Castrillejo M., Casacuberta N., Breier C.F., Pike S.M., Masqué P., Buesseler K.O. // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50. N 1. P. 173–180.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03903>.
3. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kaptakov V.O., Kozlitin E.A. // *Adsorption*. 2023. Vol. 29. P. 323–334.
<https://doi.org/10.1007/s10450-023-00407-w>.
4. Wilmarth W.R., Lumetta G.J., Johnson M.E., Poirier M.R., Thompson M.C., Suggs P.C., Machara N.P. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2011. Vol. 29. P. 1–48.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2011.539134>.
5. Voronina A.V., Semenishchev V.S., Gupta D.K. // *Strontium Contamination in the Environment: vol. 88 of The Series of Environmental Chemistry*, Springer, 2020, pp. 203–226.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4_11.
6. Hartmann E., Geckeis H., Rabung T., Lützenkirchen J., Fanghänel T. // *Radiochim. Acta*. 2008. Vol. 96. N 9. P. 699–707.
<https://doi.org/10.1524/ract.2008.1556>.
7. Milyutin V.V., Gelis V.M., Nekrasova N.A., Kononenko O.A., Vezentsev A.I., Volovicheva N.A., Korol'kova S.V. // *Radiochemistry*. 2012. Vol. 54. N 1. P. 75–78.
<https://doi.org/10.1134/S1066362212010110>.
8. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Belousov P.E., Krupskaya V.V. // *Radiochemistry*. 2021. Vol. 63. N 6. P. 741–746.
<https://doi.org/10.1134/S1066362221060059>.
9. Misaelides P. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. Vol. 144. N 1. P. 15–18.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.024>.
10. Kwon S., Choi Y., Sigh B.K. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 506. Article 145029.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145029>.
11. Kuznetsov V.A., Generalova V.A. // *Radiochemistry*. 2000. Vol. 42. N 2. P. 166–169.
12. Valsala T.P., Joseph A., Sonar N.L., Sonavane M.S., Shah J.G., Raj K., Venugopal V. // *J. Nucl. Mater.* 2010. Vol. 404. N 2. P. 138–143.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.07.017>.
13. Singh B.K., Tomar R., Kumar S., Kar A.S., Tomar B.S., Ramanathan S., Manchanda V.K. // *Radiochim. Acta*. 2014. Vol. 102. N 3. P. 255–261.
<https://doi.org/10.1515/ract-2014-2118>.
14. Voronina A.V., Semenishchev V.S. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. Vol. 307. P. 577–590.
<https://doi.org/10.1007/s10967-015-4197-z>.
15. Ivanets A., Milyutin V., Shashkova I., Kitikova N., Nekrasova N., Radkevich A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 324. N 3. P. 1115–1123.
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07140-6>.
16. Thakkar R., Chudasama U. // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 172. N 1. P. 129–137.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.154>.
17. Korneikov R.I., Ivanenko V.I. // *Inorg. Mater.* 2020. Vol. 56. P. 502–506.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520050088>.
18. Bevara S., Giri P., Patwe S.J., Achary S.N., Mishra R.K., Kumar A., Sinha A.K., Kaushik C.P., Tyagi A.K. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6. N 2. P. 2248–2261.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.013>.
19. Villard A., Toquer G., Siboulet B., Trems P., Grandjean A., Dufrêche J.-F. // *Chemosphere*. 2018. Vol. 202. P. 33–39.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.017>.
20. Tratnjek T., Deschanel X., Hertz A., Rey C., Causse J. // *J. Hazard. Mater.* 2022. Vol. 440. Article 129755.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129755>.
21. Decaillon J.G., Andres Y., Mokili B.M., Abbe J.C., Tournoux M., Patarin J. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2002. Vol. 20. N 2. P. 273–291.
<https://doi.org/10.1081/SEI-120003027>.
22. Hobbs D.T., Barnes M.J., Pulmano R.L., Marshall K.M., Edwards T.B., Bronikowski M.G., Fink S.D. // *Sep. Sci. Technol.* 2005. Vol. 40. N 15. P. 3093–3111.
<https://doi.org/10.1080/01496390500385129>.
23. Lehto J., Brodtkin L., Harjula R., Tusa E. // *Nucl. Technol.* 1999. Vol. 127. N 1. P. 81–87.
<https://doi.org/10.13182/NT99-A2985>.
24. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Yanicheva N.Yu., Kalashnikova G.O., Ganicheva Ya.Yu. // *Radiochemistry*. 2017. Vol. 59. N 1. P. 65–69.
<https://doi.org/10.1134/S1066362217010088>.
25. Park Y., Shin W.S., Reddy G.S., Shin S.-J., Choi S.-J. // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2010. Vol. 5. N 2. P. 238–242.
<https://doi.org/10.1166/jno.2010.1101>.
26. Solbra S., Allison N., Waite S., Mihalovsky S.V., A.I., Bortun L.N., Clearfield A. // *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35. N 3. P. 626–629.
<https://doi.org/10.1021/es000136x>.
27. Matskevich A.I., Tokar E.A., Sokolnitskaya T.A., Markin N.S., Priimak I.D., Egorin A.M. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2022. Vol. 331. P. 5691–5699.
<https://doi.org/10.1007/s10967-022-08636-z>.
28. Singh O.V., Tandon S.N. // *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 1977. Vol. 28. N 8. P. 701–704.
[https://doi.org/10.1016/0020-708X\(77\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0020-708X(77)90088-6).
29. Ivanets A.I., Milutin V.V., Prozorovich V.G., Kouznetsova T.F., Nekrasova N.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019. Vol. 321. N 1. P. 243–253.
<https://doi.org/10.1007/s10967-019-06557-y>.
30. Egorin A., Sokolnitskaya T., Azarova Y., Portnyagin A., Balanov M., Misko D., Shelestyuk E., Kalashnikova A., Tokar E., Tananaev I., Avramenko V. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. Vol. 317. P. 243–251.
<https://doi.org/10.1007/s10967-018-5905-2>.

31. Bevara S., Giri P., Achary S.N., Bhallerao G., Mishra R.K., Kumar A., Kaushik C.P., Tyagi A.K. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. Vol. 6. N 6. P. 7200–7213.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.021>.
32. Cai J., Liu J., Suib S.L. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. N 5. P. 2071–2077.
<https://doi.org/10.1021/cm010771h>.
33. Леонтьева Г.В. // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 10. С. 1615–1619.
34. Feng Q., Kanoh H., Ooi K. // J. Mater. Chem. 1999. Vol. 9. N 2. P. 319–333.
<https://doi.org/10.1039/a805369c>.
35. Golden D.C., Dixon J.B., Chen C.C. // Clays Clay Miner. 1986. Vol. 34. P. 511–520.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340503>.
36. Леонтьева Г.В., Вольхин В.В., Бахирева О.И. Патент RU 2094115 C1. 1997.
37. Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Прокофьев Н.Н., Землина Н.П. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 1. С. 62–65.
38. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
39. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 976 с.
40. Карлин Ю.В., Чуйков В.Ю., Адамович Д.В., Сластеников Ю.Т., Ильин В.А., Суменко А.В., Флит В.Ю., Дмитриев С.А., Соболев И.А. // Атом. энергия. 2001. Т. 90. Вып. 1. С. 6–69.
41. Адамович Д.В., Арустамов А.Э., Гелис В.М., Кононенко О.А., Милютин В.В. Патент RU 2263536C1. 2004. Опубл. 10.11.2005 // Б.И. 2005. № 31.
42. Савкин А.Е. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2019. Вып. 3 (99). С. 39–50.

**Sorbent Based on Manganese(III, IV) Oxides
of the MDM Brand: Preparation, Sorption Characteristics
and Application for Purification of Liquid Radioactive Waste
from Strontium and Radium Radionuclides**

V. V. Milyutin*, O. A. Kononenko, and N. A. Nekrasova

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, 119071 Russia

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

Received 21.03.2024; revised 02.05.2024; accepted 07.05.2024

The optimal conditions for the synthesis of a granular sorbent based on mixed Mn(III, IV) oxide by the interaction of aqueous solutions of MnSO_4 and KMnO_4 in an alkaline medium were determined: the molar ratio $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ is 1.70–1.80; the pH of the reaction mixture is 11.0–12.5; the calcination temperature is 220°C. For the sorbent obtained under optimal conditions, the values of the distribution coefficient (K_d) ^{90}Sr in 0.01 M CaCl_2 solution, the static exchange capacity for calcium, the hydromechanical strength of granules, as well as the dependence of K_d ^{90}Sr on the concentration of sodium and calcium ions were determined. It is shown that the resulting sorbent has higher sorption characteristics with respect to strontium compared with known sorbents. A technology has been developed for the production of pilot batches of sorbent, named MDM. Examples of the use of MDM sorbent for the purification of various types of liquid radioactive waste from strontium and radium radionuclides are given.

Keywords: inorganic sorbent, Mn(III, IV) oxides, production, radioactive waste, strontium-90, radium-226, purification

УДК 504.064+543.53+543.054+66.081

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ^{137}Cs В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ СОРБЕНТОВ НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

© 2024 г. А. В. Воронина*, А. К. Суетина

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

*e-mail: av.voronina@mail.ru

Получена 23.04.2024, после доработки 22.06.2024, принята к публикации 27.06.2024

Исследована возможность использования ферроцианидных сорбентов НКФ-ГДТ, НКФ-Ц и Т-35 для концентрирования цезия в методе определения ^{137}Cs в природных и сточных водах. Показаны различия в сорбционных характеристиках сорбентов и условиях концентрирования цезия для достижения выхода в концентрат 98–99%. Разработан вариативный метод определения ^{137}Cs в природных и сточных водах, учитывающий соотношения объема пробы и массы сорбента в колонке, эффективность регистрации ^{137}Cs и время измерения концентрата для достижения минимально определяемой активности ^{137}Cs в пробе 0.001–0.01 Бк/л. Метод апробирован при определении ^{137}Cs в водах природных водоёмов и рек на территориях Свердловской и Челябинской областей, а также вод контрольно-наблюдательных скважин на территориях пунктов долговременного хранения и захоронения радиоактивных отходов. Представлены данные по составу вод рек и водоёмов, показана зависимость выхода цезия в концентрат от концентрации макрокомпонентов в пробах.

Ключевые слова: захоронение радиоактивных отходов, природные воды, радиоэкологический мониторинг, цезий, сорбция, ферроцианид, Термоксид-35, гидроксид титана

DOI: 10.31857/S0033831124040074

Проблема мониторинга искусственных радионуклидов в поверхностных и подземных водах является актуальной в связи с растущим загрязнением окружающей среды. Испытания ядерного оружия, штатная деятельность предприятий атомной отрасли, крупные радиационные аварии на Чернобыльской АЭС, АЭС Dai-Ichi, ПО «Маяк» привели к загрязнению природных вод цезием-137.

Активность ^{137}Cs в природных водах измеряется от тысячных до сотых долей Бк/л. В районах воздействия радиационно-опасных предприятий может повышаться до десятков Бк/л. Например, в воде открытых водоёмов на территории Свердловской области максимальная удельная активность ^{137}Cs составляла 0.010 Бк/л [1], среднегодовая объемная активность ^{137}Cs в 2021 г. в воде р. Теча в районе Муслюмова (зона влияния ПО «Маяк») – 0.16 Бк/л, в воде р. Исеть – менее 0.03 Бк/л [2]. Активность ^{137}Cs в прибрежных водах Фукусимы доходит до десятков Бк/м³ [3], в водах Северного и Балтийского морей достигла 0.042 Бк/л из-за работы перерабатывающих заводов в Селлафилде и Ла-Гааге [4].

При работе предприятий ядерно-топливного цикла образуются радиоактивные отходы (РАО), которые после переработки размещают в пунктах хранения и

захоронения РАО. Для радиационно-опасных предприятий необходимым является контроль выноса ^{137}Cs в воды контрольно-наблюдательных скважин на территории и в санитарно-защитной зоне предприятий. Так, требуемый предел обнаружения ^{137}Cs в водах контрольно-наблюдательных скважин пунктов захоронения радиоактивных отходов составляет 0.001 Бк/л. Обеспечение столь низкого предела обнаружения при определении требует эффективного концентрирования ^{137}Cs из природных вод.

При проведении рутинного радиоэкологического мониторинга для определения содержания ^{137}Cs в образцах окружающей среды используют гамма-спектрометрию на полупроводниковых спектрометрах с высокой эффективностью регистрации. Так, гамма-анализатор фирмы Сapberra-Packard с германиевым полупроводниковым детектором позволяет регистрировать ^{137}Cs с эффективностью 25 %, низкофоновый полупроводниковый γ -спектрометр Dspec-jr фирмы Ortec (США) с детектором из высокоочищенного германия – 40% [5–7]. Предел обнаружения ^{137}Cs методом гамма-спектрометрии составляет 1 Бк/кг [6].

В водных растворах с низкой активностью ^{137}Cs концентрируют. В качестве методов концентрирования применяют упаривание пробы, концентрирование

цезия фосфоромолибдатом аммония или ферроцианидными сорбентами. В отчёте МАГАТЭ за 2021 г. «Determination of Radionuclides in Seawater, Sediment and Fish Marine Monitoring» приведены данные мониторинга прибрежных вод префектуры Фукусима. Основной методикой, используемой лабораториями для определения изотопов ^{137}Cs и ^{134}Cs в морской воде, являлось концентрирование цезия фосфоромолибдатом аммония, одна лаборатория использовала методику с применением ферроцианида никеля-калия на основе полиакрилонитрила KNiFC-PAN [7]. Сорбент KNiFC-PAN был предложен и исследован для анализа в работах [8–10]. В работе [11] представлен метод определения ^{137}Cs в морской воде, основанный на концентрировании цезия резорцинформальдегидной смолой.

Интерес для определения цезия в природных водах представляют ферроцианидные сорбенты, так как по своим сорбционным характеристикам они превосходят фосфоромолибдат аммония и органические смолы, методики с их использованием более просты в применении. В работе [12] рассмотрено применение сорбента АНФЕЖ (ферроцианид железа-калия на основе целлюлозы) для определения ^{137}Cs в воде Белоярского водохранилища — водоёма-охладителя Белоярской АЭС, в работе [13] — в водах Тихого океана вблизи завода по переработке отработавшего ядерного топлива компании Japan Nuclear Fuel Ltd в деревне Rokkasho, префектура Аомори, Япония, в работах [14, 15] — для анализа морской и пресных вод. В работах [16, 17] показана возможность применения ферроцианидных сорбентов НКФ-ГДТ, Термоксид-35 для анализа морских и пресных вод, в работе [18] — Термоксид-35 для анализа морской воды.

В методах определения ^{137}Cs , основанных на концентрировании и описанных в литературных источниках, не приводятся данные по пределам обнаружения, хотя очевидно, что предел обнаружения будет зависеть от объёма воды, взятой на концентрирование, выхода ^{137}Cs в концентрат, эффективности регистрации концентрата сорбента определённой массы. Необходимо определить оптимальное соотношение между объёмом пробы и массой используемого сорбента для концентрирования. В условиях контроля вод наблюдательных скважин пунктов хранения и захоронения РАО и ограниченного объёма проб для достижения требуемого предела обнаружения большую роль будет играть эффективность регистрации концентрата.

В настоящей работе проведён сравнительный анализ применения ферроцианидных сорбентов на основе природных и искусственных носителей для определения ^{137}Cs в природных и сточных водах, предложен и апробирован метод определения с пределом обнаружения 0.001 Бк/л, основанный на концентрировании ^{137}Cs ферроцианидными сорбентами.

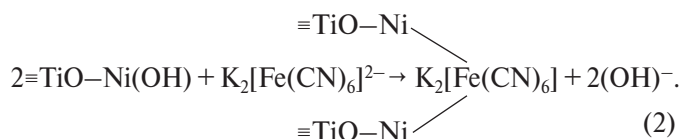
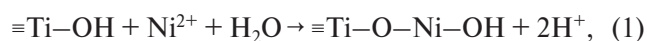
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для разработки метода определения ^{137}Cs в природных и сточных водах с низким пределом обнаружения было выбрано три ферроцианидных сорбента. Два сорбента были получены на кафедре радиохимии и прикладной экологии УрФУ — НКФ-ГДТ и НКФ-Ц, один сорбент был использован производства АО «Неорганические сорбенты» марки Термоксид-35 (Т-35). В основе получения ферроцианидных сорбентов лежат 3 различных метода модифицирования, защищённые патентами и авторскими свидетельствами.

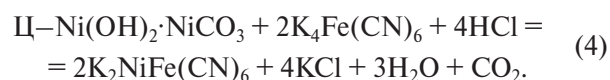
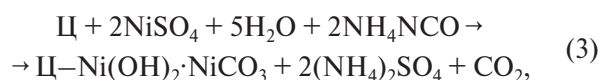
Получение ферроцианидных сорбентов

Сорбенты НКФ-ГДТ и Т-35 получены методами поверхностного модифицирования, включающими сорбцию никеля гидратированными диоксидами титана (Т-5) или циркония (Т-3), полученными золь-гель-методом с последующим модифицированием гексацианоферратом калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Сорбент Т-35 — смешанный ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного ZrO_2 [19]. НКФ-ГДТ — смешанный ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана. Получение НКФ-ГДТ включало термическое и химическое модифицирование гидратированного диоксида титана и получение сорбирующей фазы смешанного ферроцианида никеля-калия на поверхности и в поровом пространстве гидратированного диоксида титана марки Т-5 [20] по уравнениям (1), (2):



Сорбент НКФ-Ц — смешанный ферроцианид никеля-калия на основе целлюлозы. Метод получения сорбента НКФ-Ц — это тонкослойное модифицирование, включающее гомогенное осаждение на поверхность целлюлозы (Ц) основного карбоната никеля при термическом гидролизе мочевины с последующим модифицированием сформированной фазы в смешанный ферроцианид никеля-калия [уравнения (3), (4)]:



Исследование статистики сорбции цезия

Сорбционные характеристики сорбентов исследовали в условиях статистики сорбции. Изотермы сорбции цезия получали из предварительно отстоянной, отфильтрованной водопроводной воды с $pH = 7.0$, меченой радионуклидом ^{137}Cs с удельной активностью 10^4 Бк/л. Концентрации элементов в водопроводной воде определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Концентрация натрия составляла 23.38, калия — 1.44, кальция — 33.05, магния — 12.92, железа — 2.3 мг/л. Концентрацию цезия в растворе устанавливали добавлением раствора CsCl . Соотношение объема раствора и массы сорбента составляло 50 мл/20 мг. Время контакта растворов с сорбентом — 1 неделя, пробу периодически перемешивали. Измерение проб проводили на полупроводниковом альфа-бета-радиометре УМФ-2000 (производство Доза, Россия).

Влияние концентрации натрия в растворе на специфичность сорбентов исследовали, используя дистиллированную воду, меченую радионуклидом ^{137}Cs , с добавлением изотопного носителя в виде раствора CsCl . Концентрацию ионов натрия в растворе от 10^{-6} до 1 моль/л задавали раствором NaCl . Масса сорбента составляла 20 мг, объем пробы — 50 мл. Время контакта фаз составляло 1 неделю.

Концентрирование ^{137}Cs в динамических условиях

Для разработки метода определения ^{137}Cs концентрирование цезия проводили в динамических условиях из проб водопроводной воды объемом 10, 20, 50 и 100 л с последующим измерением высушенного концентрата на гамма-спектрометре Атомтех. Пробу воды пропускали через хроматографическую колонку, заполненную сорбентами различной массы. Пробы воды объемом 10 и 20 л пропускали через сорбенты со скоростью 2 л/ч, пробы объемом 50 и 100 л — 5 л/ч. Естественное значение pH воды в разных экспериментах изменялось в интервале $pH\ 7.0\text{--}8.3$.

Для определения выхода цезия в концентрат (сорбент, содержащий цезий, после стадии концентрирования) в пробу объемом 10 л вносили радиоактивный отметчик ^{137}Cs , в часть проб объемом 10 л и пробы объемом 20, 50 и 100 л добавляли раствор CsCl , задавая концентрацию цезия в пробе 10^{-2} мг/л. Для контроля выхода цезия в концентрат проводили гамма-спектрометрию пробы в геометрии сосуда Маринелли на гамма-спектрометре Атомтех АТ-1315 и/или количественный анализ цезия в пробах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Выход цезия в концентрат на стадии сорбции по результатам гамма-спектрометрии рассчитывали по формуле (5):

$$B_1 = \frac{I_{\text{исх}} - I_p}{I_{\text{исх}}}, \quad (5)$$

где B_1 — выход на стадии сорбции, $I_{\text{исх}}$ — исходная скорость счета раствора, I_p — скорость счета фильтрата.

При количественном анализе методом масс-спектрометрии для расчета выхода использовали концентрацию цезия в исходном растворе и растворе после сорбции.

Концентрирование проводили с оптимизацией для каждого сорбента выхода в концентрат 98–99%. По полученным результатам был предложен вариативный метод определения ^{137}Cs в природных и сточных водах, основанный на концентрировании цезия различными ферроцианидными сорбентами, проведена оценка достигаемой минимально определяемой активности ^{137}Cs при различных вариантах концентрирования, а также времени измерения для достижения различной относительной погрешности определения активности ^{137}Cs .

Подготовка эталонов и определение эффективности регистрации ^{137}Cs в концентрате при различной геометрии измерения

Для определения эффективности регистрации использовали эталоны ^{137}Cs для определенной массы каждого сорбента. В качестве раствора для приготовления эталонов использовали отстоянную водопроводную воду объемом 5 л, в которую вносили раствор $\text{OPR } ^{137}\text{Cs}$ и стабильный носитель цезия в виде CsCl с концентрацией 10^{-2} мг/л. Раствор концентрировали, пропуская через хроматографическую колонку, заполненную выбранным сорбентом с массой, для которой был определен выход по методике. Скорость пропускания раствора составляла 2 л/ч. Полученный концентрат высушивали при комнатной температуре и измеряли на гамма-спектрометре Атомтех АТ-1315 в различных геометриях, оценивая эффективность регистрации. Активность раствора до и после сорбции также измеряли на гамма-спектрометре в сосуда Маринелли. Расчет активности исходного раствора и эффективности регистрации Cs-137 в концентрате производили по формулам (6) и (7).

$$A = \frac{I}{\varepsilon \cdot \gamma}, \quad (6)$$

где I — скорость счета исходной пробы раствора, имп/с; ε — эффективность регистрации для сосуда Маринелли, равная 0.024 имп/расп; γ — выход гамма-квантов на распад ^{137}Cs , равный 0.85;

$$\varepsilon = \frac{I}{A_9 \cdot B \cdot \gamma} \quad (7)$$

где I — средняя скорость счета полученного концентрата, имп/с; A_9 — активность эталонного раствора объемом 5 л, Бк; B — выход ^{137}Cs в концентрат.

Эталон измеряли 5 раз и рассчитывали погрешность определения эффективности.

Апробация разработанного метода и оценка зависимости выхода ^{137}Cs в концентрат от концентрации макрокомпонентов природных вод

Апробация разработанного метода, основанного на концентрировании ^{137}Cs сорбентом НКФ-ГДТ, была проведена при определении ^{137}Cs в природных водах, отобранных на территориях Свердловской и Челябинской областей, а также водах контрольно-наблюдательных скважин пункта хранения радиоактивных отходов ФГУП «Федеральный экологический оператор» и пункта приповерхностного захоронения радиоактивных отходов ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами». В результате мониторинга была проанализирована 31 проба воды, в том числе 19 проб из рек и водоёмов и 12 проб из контрольно-наблюдательных скважин.

По результатам мониторинга проб природных и сточных вод определяли зависимость выхода ^{137}Cs в концентрат от концентрации химических элементов в пробе. Концентрации химических элементов в пробах природных и сточных вод до и после фильтрации

через сорбент измеряли на масс-спектрометре NexION 350X (Perkin Elmer, США)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка сорбционных характеристик ферроцианидных сорбентов в условиях статике

На рис. 1 представлены изотермы сорбции цезия сорбентами Т-35, НКФ-Ц и НКФ-ГДТ из водопроводной воды. Сорбенты Т-35 и НКФ-Ц имеют сорбционные центры одного типа, тогда как сложный вид изотермы сорбции цезия НКФ-ГДТ указывает на его полифункциональность. В табл. 1 приведены коэффициенты распределения цезия K_d , рассчитанные по результатам математической обработки линейных участков изотерм, и статическая обменная ёмкость (СОЕ) сорбентов. Коэффициенты распределения цезия приведены для сорбентов Т-35 и НКФ-Ц в области выполнения закона Генри, для сорбента НКФ-ГДТ — для двух областей концентраций цезия в растворе в связи с полифункциональностью сорбента.

Самое большое содержание Ni определено в сорбенте НКФ-Ц и составляет 80 мг/г, наименьшее

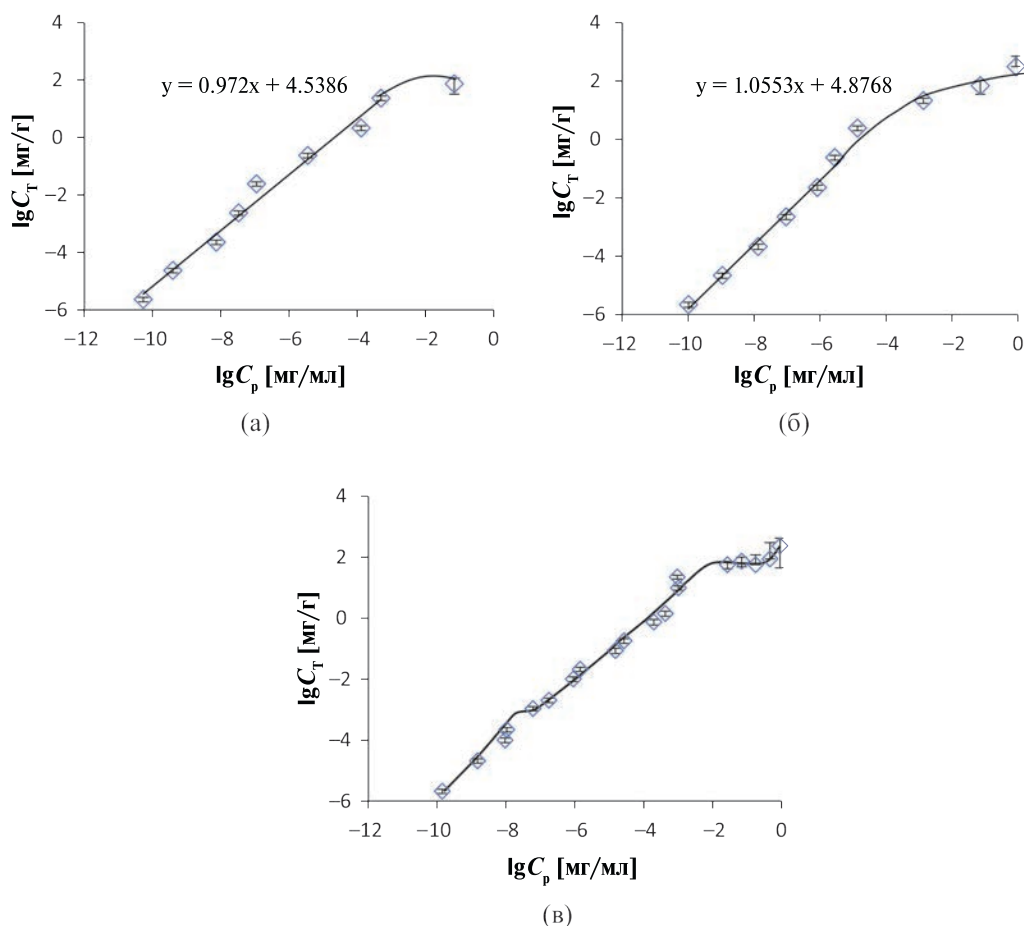


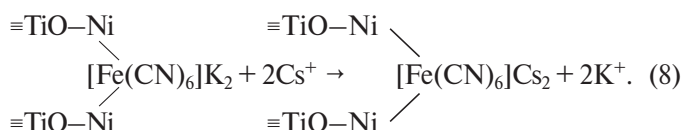
Рис. 1. Изотермы сорбции цезия из слабуминерализованной воды сорбентами Т-35 (а), НКФ-Ц (б) и НКФ-ГДТ (в). Концентрация цезия: C_t — в твердой фазе, C_p — в растворе.

Таблица 1. Удельное содержание никеля в фазе сорбента и их сорбционные характеристики

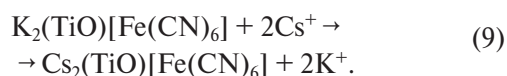
Сорбент	Содержание Ni в фазе сорбента, мг/г	Область концентраций цезия, мг/л	K_d , мл/г	СОЕ, мг/г
НКФ-ГДТ	17	10^{-6} – 5×10^{-4}	$(3.4 \pm 0.6) \times 10^5$	234
		10^{-3} –10	$(4.4 \pm 0.3) \times 10^4$	
Т-35	60	10^{-6} –10	$(3.5 \pm 0.7) \times 10^4$	75
НКФ-Ц	80	10^{-6} –1	$(7.5 \pm 1.7) \times 10^4$	70

содержание — 17 мг/г в НКФ-ГДТ. Коэффициенты распределения цезия всеми ферроцианидными сорбентами близки в области концентраций цезия, характерных для природных вод — 10^{-3} – 10^{-6} мг/л.

Наибольшая статическая обменная емкость 234 мг/г характерна для сорбента НКФ-ГДТ. Такое различие в сорбционной ёмкости связано с присутствием в сорбенте НКФ-ГДТ двух различных ферроцианидных фаз, а также особенностями химизма сорбции цезия при различных концентрациях цезия в растворе. При концентрациях цезия в растворе до 5×10^{-4} мг/л цезий сорбируется фазой смешанного ферроцианида никеля-калия:



При концентрациях цезия в растворе 5×10^{-4} –50 мг/л цезий сорбируется и фазой смешанного ферроцианида никеля-калия, и фазой ферроцианида калия-титанила:



В области высоких концентраций цезия в растворе >50 мг/л поглощение цезия сорбентом НКФ-ГДТ происходит за счёт осаждения в порах сорбента мало-растворимого ферроцианида никеля-цезия [21].

Различие в сорбционной ёмкости может проявляться при концентрировании ^{137}Cs из подземных, морских и высокосолевых сточных вод, содержащих большое количество элементов — химических аналогов цезия, особенно в условиях анализа проб вод большого объёма 50–100 л.

Ион Na^+ может выступать конкурентом при сорбции Cs^+ из природных вод. На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов распределения цезия ферроцианидными сорбентами Т-35, НКФ-Ц и НКФ-ГДТ от концентрации натрия в растворе. Экспериментальные данные показывают, что на всем интервале концентраций натрия коэффициенты распределения цезия остаются постоянными

для всех исследованных сорбентов, не зависят от концентрации натрия в растворе и составляют: для НКФ-ГДТ — $(6.3 \pm 0.3) \times 10^4$, для Т-35 — $(4.0 \pm 0.2) \times 10^4$ и для НКФ-Ц — $(1.58 \pm 0.03) \times 10^5$ мл/г.

Определение выхода ^{137}Cs в концентрат на стадии сорбции

В хроматографическую колонку загружали различные массы сорбента и оценивали зависимость выхода цезия в концентрат от соотношения массы сорбента в колонке и объёма пробы воды. По результатам проведённых экспериментов выбирали оптимальную массу сорбента для каждого объёма пробы для достижения выхода 98–99%. В табл. 2 представлены значения выхода цезия в концентрат для оптимизированного соотношения объёма пробы и массы сорбента. высота слоя сорбента в колонке.

Самая минимальная масса для достижения выхода в 98–99% показана для сорбента НКФ-Ц, далее — для сорбента НКФ-ГДТ и самая большая масса из всех трех выбранных сорбентов требуется для сорбента Т-35. Для НКФ-Ц наблюдается более выгодная геометрия за счет того, что он имеет очень маленькую плотность и значительно большую высоту слоя в колонке по сравнению с остальными сорбентами.

Выбранные условия концентрирования (скорость пропускания воды, масса сорбента) позволяют достичь высоких выходов цезия в концентрат, и для данных объемов проб можно использовать любой из предложенных сорбентов при учете установленного соотношения объёма пробы и массы сорбента в колонке. Объём пробы воды для анализа выбирается с учётом требуемого предела обнаружения ^{137}Cs в пробе. Также при выборе варианта реализации анализа следует учитывать доступность и стоимость сорбента. Для контроля выноса ^{137}Cs с территорий ПХРО и ППЗРО предприятий ГК Росатом удобно использовать сорбент Т-35, производимый также на предприятии АО «Неорганические сорбенты», входящем в структуру ГК Росатом.

С учётом полученных результатов разработан вариативный метод определения ^{137}Cs в природных и сточных водах, основанный на концентрировании ^{137}Cs ферроцианидными сорбентами НКФ-ГДТ, НКФ-Ц или Т-35.

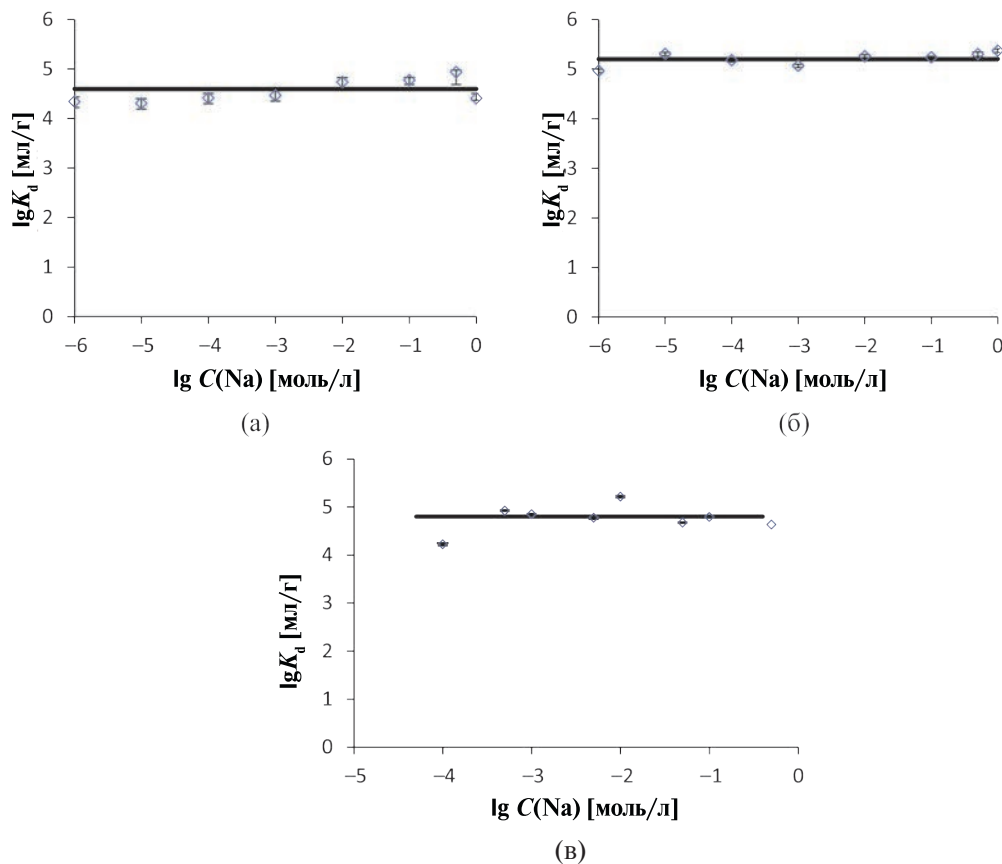


Рис. 2. Зависимости коэффициента распределения цезия сорбентами Т-35 (а), НКФ-Ц (б), НКФ-ГДТ (в) от концентрации натрия в растворе.

Таблица 2. Выход цезия в концентрат на стадии сорбции

Объем пробы, л	Сорбент					
	НКФ-ГДТ		Т-35		НКФ-Ц	
	Масса сорбента, г					
	2	3	3	5	0.5	1
	Высота слоя в колонке, см					
	3.3	5.0	5.4	9.0	6.7	13.3
10	99.3	—	98.7	—	99.6	—
20	99.1	—	98.2	—	99.4	—
50	—	98.4	90.0	98.5	—	99.5
100	—	98.6	90.7	97.9	—	98.8

Определение эффективности регистрации ^{137}Cs в концентрате

В табл. 3 представлены полученные значения эффективности регистрации ^{137}Cs в концентрате для разных масс сорбентов при измерении на гамма-спектрометре Атомтех АТ-1315 в различных геометриях.

Оптимальной геометрией для измерения, дающей наибольшую эффективность регистрации, является пластиковая банка диаметром $d = 30$ мм

с высотой равномерно распределённого слоя сорбента НКФ-ГДТ 2 мм.

Эффективность регистрации можно повысить, используя полупроводниковые спектрометры с детектором из особо чистого германия, но требуемый предел обнаружения ^{137}Cs в пробе может быть достигнут и с эффективностью регистрации, которую обеспечивает более доступный гамма-спектрометр Атомтех АТ-1315.

Таблица 3. Эффективность регистрации ^{137}Cs в концентрате на гамма-спектрометре Атомтех АТ-1315

Геометрия измерения	Т-35		НКФ-Ц		НКФ-ГДТ	
	3 г	5 г	0,5 г	1 г	2 г	3 г
Пластиковая банка, $d = 30$ мм	0.070 ± 0.002	0.062 ± 0.001	0.068 ± 0.003	0.068 ± 0.004	0.072 ± 0.003	0.070 ± 0.002
Сосуд Дента, / $d = 70$ мм	—	0.053 ± 0.001	—	0.061 ± 0.002	—	—
Чашка Петри, / $d = 92$ мм	—	0.052 ± 0.001	—	—	—	—

Оценка минимально определяемой активности ^{137}Cs в пробах природных и сточных вод по разработанному методу

Для разработанного метода рассчитывали минимально определяемую активность ^{137}Cs в природных и сточных водах при использовании разных вариантов анализа с учетом скорости счета фона, эффективности регистрации ^{137}Cs для каждого сорбента и массы, использованной для концентрирования, значения экспериментально полученного выхода, объема пробы. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Очевидно, что для достижения минимально определяемой активности МОА 0.01 Бк/л необходимо взять пробу объемом 10 л и сорбент Т-35 массой 3 г, НКФ-Ц — 0.5 г, НКФ-ГДТ — 2 г. Анализ пробы воды объемом 20 л позволяет достичь МОА 0.005 Бк/л. Для сорбента НКФ-ГДТ значение МОА достигается лучше всего. Использование пробы воды объемом 50 л позволяет достигать МОА 0.002 Бк/л, пробы объемом 100 л — 0.001 Бк/л; наиболее близкое к требуемому

значение МОА получено при использовании сорбента НКФ-ГДТ массой 3 г.

С учетом выполненных расчетов можно предположить, что достижение МОА 0.001 Бк/л из объема пробы 100 л при использовании хорошо зарекомендовавшего себя в радиохимическом анализе сорбента Анфеж будет невозможно в связи с использованием для анализа 95–150 г сорбента, более низким выходом цезия в концентрат [12, 15] и соответственно более низкой эффективностью регистрации сорбента такой массы при гамма-спектрометрии.

Выбор времени измерения счётных образцов

Необходимое время измерения пробы выбирали с учетом требуемой погрешности определения активности ^{137}Cs в пробе. Погрешность определения активности ^{137}Cs будет зависеть от удельной активности, эффективности регистрации, выхода цезия в концентрат, объема пробы и времени измерения. Предполагаемую относительную погрешность определения удельной активности можно рассчитать по формуле (10):

Таблица 4. Минимально определяемая активность ^{137}Cs в пробе в зависимости от объема, Бк/л

Геометрия измерения	Т-35		НКФ-Ц		НКФ-ГДТ	
	3 г	5 г	0.5 г	1 г	2 г	3 г
10 л						
Пластиковая банка, $d = 30$ мм	0.01057	—	0.010842	—	0.01034	—
20 л						
Пластиковая банка, $d = 30$ мм	0.00531	—	0.005432	—	0.00517	—
50 л						
Пластиковая банка, $d = 30$ мм	0.00232	0.00242	—	0.00217	—	0.00214
Сосуд Дента, $d = 70$ мм	—	0.00281	—	0.00240	—	—
Чашка Петри, $d = 92$ мм	—	0.00287	—	—	—	—
100 л						
Пластиковая банка, $d = 30$ мм	0.00115	0.00122	—	0.00109	—	0.00107
Сосуд Дента, $d = 70$ мм	—	0.00142	—	0.00122	—	—
Чашка Петри, $d = 92$ мм	—	0.00144	—	—	—	—

$$\delta = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{1}{I \cdot t}} = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{1}{A_{\text{уд}} \cdot K_p \cdot B \cdot V \cdot t}}, \quad (10)$$

где $A_{\text{уд}}$ — удельная активность в пробе, Бк/л; K_p — коэффициент регистрации, имп/(с·Бк); B — выход в образец для измерения по методике; V — объем пробы, л; t — время измерения, с.

На рис. 3, 4 представлены соотношения между объемом пробы, временем измерения концентрата и относительной погрешностью результата измерения концентрата при определении удельной активности ^{137}Cs с МОА 0.01 и 0.001 Бк/л. Объем пробы 10 л позволяет определять концентрацию 0.01 Бк/л с погрешностью $\delta = 10\%$ для всех сорбентов за время измерения 14–16 ч. Объем пробы, равный 100 л, позволяет достичь предел обнаружения 0.001 Бк/л с 10%-ной погрешностью для времени измерения для Т-35 ($m = 5$ г) 17.5 ч, для НКФ-Ц ($m = 1$ г) — 16 ч, для НКФ-ГДТ ($m = 3$ г) — 15 ч.

Результаты апробации разработанного метода

В табл. 5 приведено содержание щелочных, щелочно-земельных элементов и железа в пробах вод, отобранных на территориях Свердловской и Челябинской областей.

На рис. 5 представлены зависимости выхода цезия в концентрат сорбента НКФ-ГДТ от концентрации в природных водах кальция, магния, натрия, калия, железа и стронция, установленные для 31 исследованной пробы вод. Исследованные природные воды характеризуются содержанием Са от 12 до 50 мг/л, Mg в пределах 3–54 мг/л, Na содержится в интервалах от 1.5 до 32 мг/л, К — 3–6 мг/л. Наибольшее содержание калия 20 мг/л было характерно для вод р. Теча у села Муслюмово. При таком содержании калия в пробе выход цезия в концентрат сохранялся на постоянном уровне. Содержание Fe колеблется в пределах десятых долей мг/л. Очевидно, что сорбция цезия является селективной, не зависит от концентрации указанных элементов в природных водах. Следовательно, указанные ранее в таблице выходы цезия в концентрат сорбента будут актуальными для вод любого состава и любой жесткости. Сорбент НКФ-ГДТ проявляет высокую специфичность к иону Cs^+ в присутствии одно- и двухзарядных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , также в присутствии ионов железа. Он может быть эффективно использован для переработки высокосолевых жидких радиоактивных отходов.

По данным мониторинга показано, что загрязнение рек и озёр на территориях Свердловской и

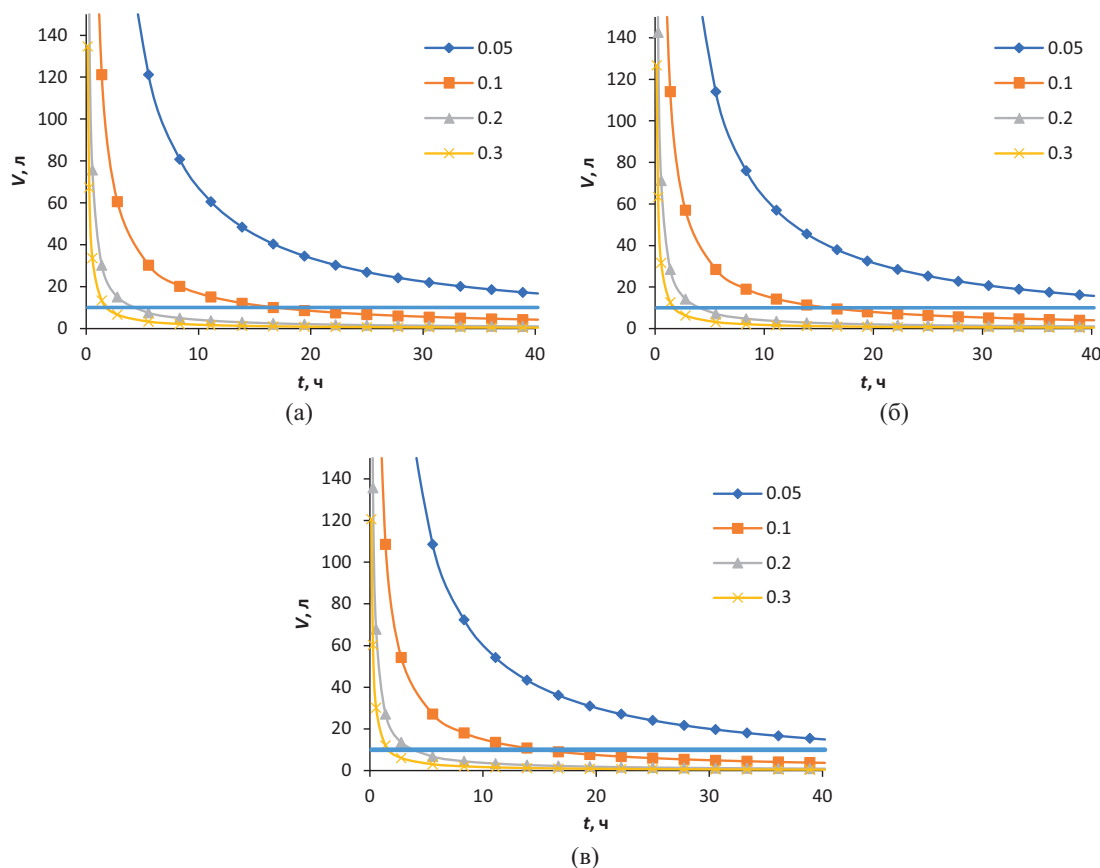


Рис. 3. Соотношение объемов пробы, времени измерения концентрата и относительной погрешности результата измерения концентрата при определении удельной активности ^{137}Cs с МОА = 0.01 Бк/л: а — сорбент Т-35, $m_c = 3$ г; б — сорбент НКФ-Ц, $m_c = 0.5$ г; в — сорбент НКФ-ГДТ, $m_c = 2$ г.

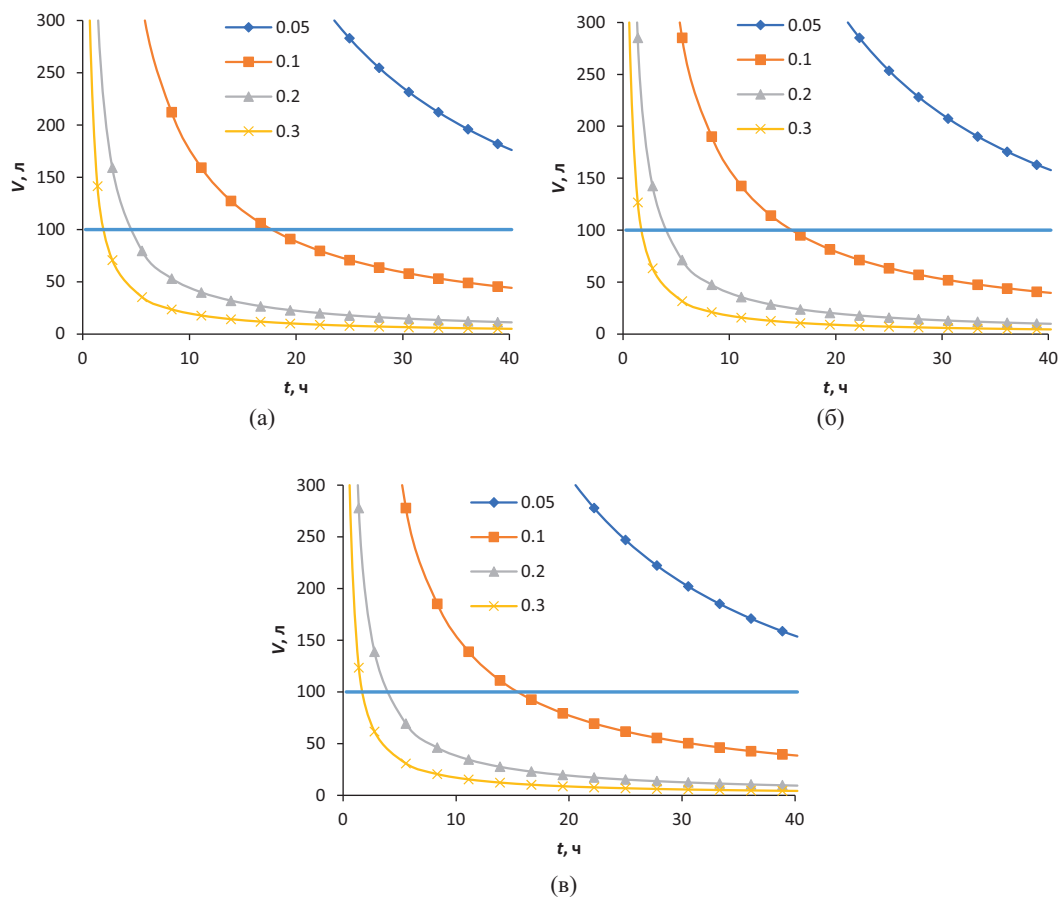


Рис. 4. Соотношение объемов пробы, времени измерения концентрата и относительной погрешности результата измерения концентрата при определении удельной активности ^{137}Cs с $\text{МОА} = 0.001$ Бк/л: а – сорбент Т-35, $m_c = 5$ г; б – сорбент НКФ-Ц, $m_c = 1$ г; в – сорбент НКФ-ГДТ, $m_c = 3$ г.

Таблица 5. Состав проб природных вод

Проба вод	Концентрация, мг/л						
	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cs	Sr
Белоярское вдхр.	16.04	3.99	33.67	17.38	0.13	6.08×10^{-6}	0.23
Центральный городской пруд (г. Екатеринбург)	—	3.02	53.54	19.38	0.15	4.63×10^{-6}	0.28
оз. Сунгуль	19.78	4.25	15.37	11.14	0.14	1.06×10^{-5}	0.26
оз. Большие Касли	17.34	4.65	21.75	16.55	0.01	2.46×10^{-6}	0.27
р. Теча	—	5.61	33.25	40.07	0.01	5.39×10^{-6}	0.62
р. Теча (д. Муслимово)	—	20.33	20.37	54.47	0.31	3.16×10^{-4}	0.27
р. Исеть (г. Каменск-Уральский)	31.57	6.24	28.46	17.99	0.29	2.15×10^{-4}	0.22
Верх–Исетский пруд (г. Екатеринбург)	12.24	—	25.98	8.30	0.26	1.08×10^{-4}	0.15
Волчихинское вдхр.	5.75	—	26.34	9.76	0.23	2.80×10^{-6}	0.09
р. Каква (в черте г. Серов)	5.67	—	26.96	5.24	0.12	9.79×10^{-6}	0.08
р. Реж	6.32	1.02	39.02	17.88	0.74	3.23×10^{-5}	0.20
р. Ивдель (в черте г. Ивдель)	май	1.54	—	12.18	2.97	5.03×10^{-5}	0.03
	сентябрь	2.41	—	27.76	4.42	2.04×10^{-6}	0.05

Таблица 5. (окончание)

Проба вод		Концентрация, мг/л						
		Na	K	Ca	Mg	Fe	Cs	Sr
Нижне–Исетский пруд (г. Екатеринбург)	ноябрь	19.67	2.61	27.29	17.69	0.27	1.14×10^{-4}	0.25
	март	16.88	—	19.47	9.61	0.24	—	0.17
	июнь	17.52	—	33.16	10.23	0.27	5.80×10^{-5}	0.19
	сентябрь	28.75	—	41.42	17.13	0.33	6.09×10^{-5}	0.25
оз. Шарташ		15.92	—	28.72	9.12	0.38	1.55×10^{-5}	0.21

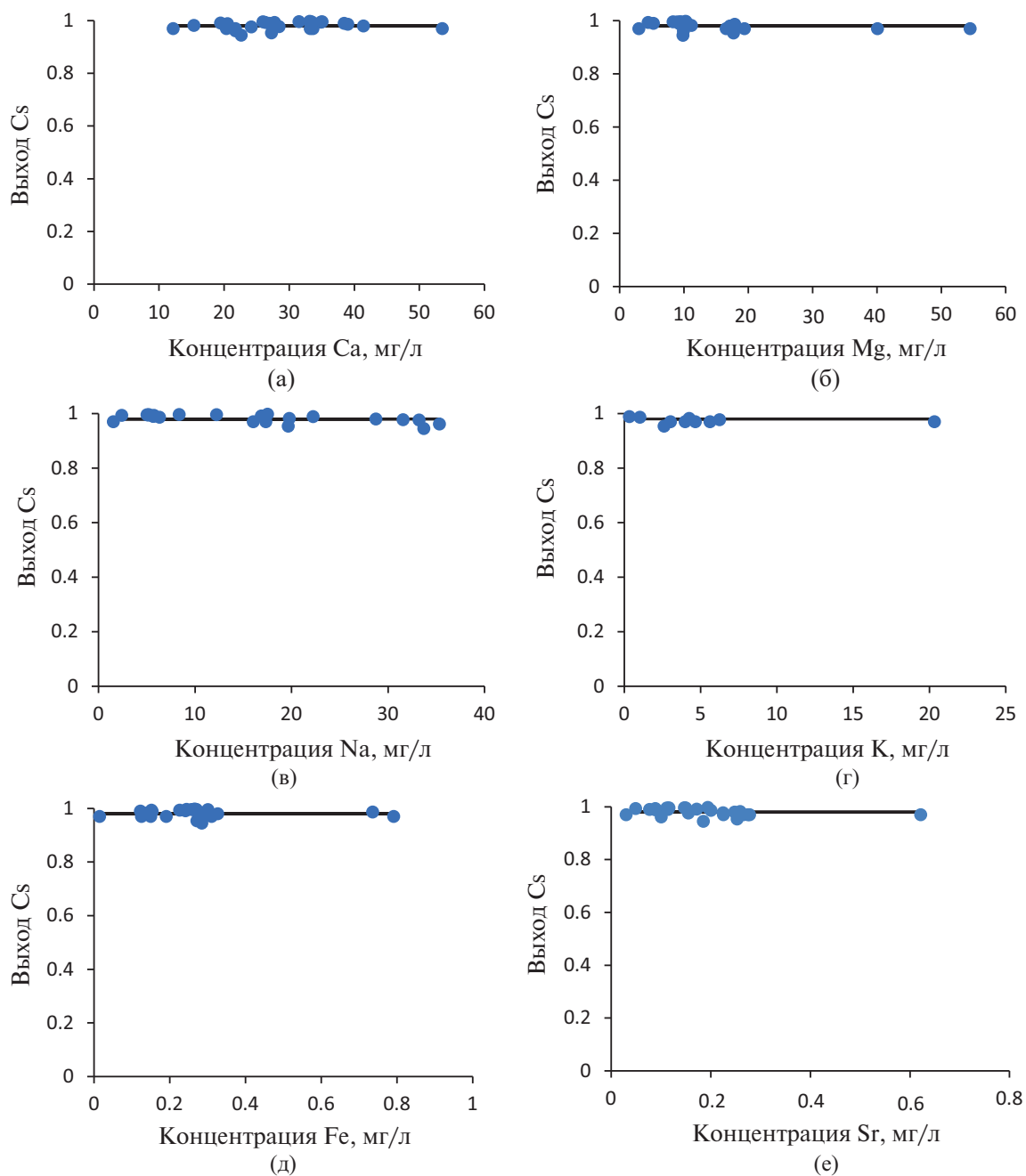


Рис. 5. Зависимости выхода цезия от концентрации кальция (а), магния (б), натрия (в), калия (г), железа (д) и стронция (е) в природных водах.

Челябинской областей изменяется в интервале от 0.009 ± 0.002 до 0.61 ± 0.02 Бк/л и не превышает уровень вмешательства для питьевой воды $УВ = 11$ Бк/л [22]. Результаты проведенного мониторинга вод подробно представлены в работе [23]. Наибольшее содержание ^{137}Cs было характерно для вод Нижне-Исетского пруда (г. Екатеринбург) в зимний период и предположительно связано со стоком из почв, загрязнённых в результате атмосферных выпадений после аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. В водах исследованных контрольно-наблюдательных скважин пункта хранения РАО и пункта захоронения РАО удельная активность ^{137}Cs не превышает контрольный уровень.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценена возможность применения ферроцианидных сорбентов на различных носителях НКФ-ГДТ, НКФ-Ц и Т-35 для определения ^{137}Cs в природных и сточных водах. Проведено сравнение сорбционных характеристик сорбентов и условий концентрирования ^{137}Cs из проб природных вод объемом 10–100 л для достижения выхода цезия в концентрат 98–99%.

Разработан вариативный метод определения ^{137}Cs в природных водах с концентрированием ^{137}Cs ферроцианидными сорбентами и пределом обнаружения 0.001–0.01 Бк/л. Показано, что для определения ^{137}Cs и достижения требуемого предела обнаружения ^{137}Cs в природных водах может быть использован любой из исследованных сорбентов, но с учётом установленного соотношения объема пробы и массы сорбента в колонке, эффективности регистрации ^{137}Cs и времени измерения концентрата.

Разработанный метод апробирован при проведении радиоэкологического мониторинга природных вод, отобранных на территориях Свердловской и Челябинской областей, а также вод контрольно-наблюдательных скважин пункта хранения радиоактивных отходов ФГУП «Федеральный экологический оператор» и пункта приповерхностного захоронения радиоактивных отходов ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами». Показано, что выход ^{137}Cs в концентрат сорбента не зависит от концентрации макрокомпонентов природных вод.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ и Правительства Свердловской области № 20-43-660055 и при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (базовая часть государственного задания, проект № FEUZ-2023-0013).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят доцента кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ, к.т.н. С.М. Титову за проведение масс-спектрометрического анализа проб вод.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трапезникова В.Н., Коржавин А.В., Трапезников А.В., Платаев А.П. // Медико-биологические и социально-психологические проблемы безопасности в чрезвычайных ситуациях. 2017. № 1. С. 84–94.
2. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2021 году. Ежегодник. Обнинск: НПО «Тайфун», Росгидромет, 2022. 342 с.
3. Duran E.B., Povinec P.P., Fowler S.W., Airey P.L., Hong G.H. // J. Environ. Radioact. 2004. Vol. 76. P. 139–160.
4. Daraoui A., Tosch L., Gorny M., Michel R., Goroncy I., Herrmann J., Nies H., Synal H.-A., Alfimov V., Walther C. // J. Environ. Radioact. 2016. Vol. 162–163. P. 289–299.
5. Трапезников А.В., Коржавин А.В., Трапезникова В.Н. // Вопр. радиац. безопасности. 2010. № 3(59). С. 34–47.
6. Трапезников А.В., Коржавин А.В., Трапезникова В.Н., Николкин В.Н. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2016. Т. 56. № 2. С. 197–207.
7. IAEA Preliminary Report 2021: Interlaboratory Comparisons 2017–2020: Determination of Radionuclides in Seawater, Sediment and Fish Marine Monitoring: Confidence Building and Data Quality Assurance. <https://www.iaea.org/sites/default/files/21/07/preliminary-report-2021-interlaboratory-comparison-2017-2020-determination-of-radionuclides-in-seawater-sediment-and-fish.pdf>
8. Pike S.M., Buesseler K.O., Breier C.F., Dulaiova H., Stastna K., Sebesta F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 296. P. 369–374.
9. Pike S.M., Buesseler K.O., Breier C.F., Dulaiova H., Stastna K., Sebesta F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 296. P. 369–374.
10. Kamenik J., Dulaiova H., Sebesta F., Stastna K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 296. P. 841–846.
11. Egorin A., Palamarchuk M., Tokar E., Tutov M., Marinin D., Avramenko V. // Radiochim. Acta. 2017. Vol. 105. N 2. P. 121–127.
12. Лисовских В.Г., Трапезников А.В. // Вестн. НЦБЖД. 2012. С. 105–108.
13. Nakanishi T., Aono T., Yamada M., Kusakabe M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. Vol. 283. P. 831–838.
14. Johnson B.E., Santschi P.H., Addleman R.S., Douglas M., Davidson J., Fryxell G.E., Schwantes J.M. // Anal. Chim. Acta. 2011. Vol. 708. P. 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.017>.
15. Bandong B.B., Volpe A.M., Esser B.K., Bianchini G.M. // Appl. Radiat. Isot. 2001. Vol. 55. P. 653–665.
16. Ноговицына Е.В., Воронина А.В., Бетенев Н.Д., Никифоров А.Ф. // Водное хозяйство России. 2015. № 3. С. 98.

17. *Semenishchev V.S., Voronina A.V., Gupta D.K.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 321. P. 133.
<https://doi.org/10.1007/s10967-019-06555-0>
18. *Бежин Н.А., Тананаев И.Г.* // Вопр. радиац. безопасности. 2022. № 4 (108). С. 30–38.
19. *Шарыгин Л.М., Моисеев В.Е., Муромский А.Ю., Барыбин В.И.* Пат. RU 2113024. Заявл. 20.02.1996; опубл. 10.06.1998.
20. *Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Семенищев В.С., Блинова М.О.* Пат. RU 2746194. Заявл. 12.07.2019; опубл. 08.04.2021.
21. *Voronina A.V., Semenishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Betenekov N.D.* J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 298. P. 67–75.
22. СанПин 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009): Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы // М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 225 с.
23. *Суетина А.К., Воронина А.В.* // Бутлеровские сообщения. 2024. Т. 7. № 2. ID 5.
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/24-78-4-103/ROI-jbc-RB/24-7-2-5>

Determination of ^{137}Cs in Natural Water and Waste Streams using Ferrocyanide Sorbents based on Various Supports: A Comparative Analysis

A. V. Voronina* and A. K. Suetina

Yeltsin Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: av.voronina@mail.ru

Received April 23, 2024; revised June 22, 2024; accepted June 27, 2024

The possibility of using ferrocyanide sorbents NPF-HTD, NPF-C, and T-35 for cesium concentration in the method of determination of ^{137}Cs in natural and waste waters has been investigated. Differences in sorption characteristics of sorbents and conditions of cesium concentration to achieve a chemical yield of 98–99% in the concentrate have been revealed. A variable method for determination of ^{137}Cs in natural and waste waters has been developed, taking into account the ratio of sample volume and sorbent mass in the column, the efficiency of ^{137}Cs detection, and the time of concentrate measurement to achieve the minimum detectable activity of ^{137}Cs in the sample of 0.001–0.01 Bq/L. The method was tested for determination of ^{137}Cs in waters of natural reservoirs and rivers in the territories of Sverdlovsk and Chelyabinsk regions, as well as waters of monitoring wells in the territories of long-term storage and disposal of radioactive waste. The data on the composition of river and reservoir waters are presented, and the dependence of the cesium chemical yield in the concentrate on the concentration of macrocomponents in samples is shown.

Keywords: natural waters, radioactive waste final disposal, radioecological monitoring, cesium, sorption, ferrocyanide, Termoxid-35, titanium hydroxide

УДК 661.879

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ [*N*-МЕТИЛ-¹¹C]ХОЛИНА – РАДИОФАРМПРЕПАРАТА ДЛЯ ПЭТ ДИАГНОСТИКИ ОПУХОЛЕЙ

© 2024 г. Д. Д. Ваулина, О. Ф. Кузнецова, В. В. Орловская, О. С. Федорова, 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

Получена 15.04.2024, после доработки 26.06.2024, принята к публикации 09.07.2024

Разработан автоматизированный метод синтеза [*N*-метил-¹¹C]холина – радиофармпрепарата (РФП) для диагностики онкологических заболеваний методом позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ). Синтез выполнен на модуле собственной разработки по технологии, основанной на комбинированном использовании процессов on-line ¹¹C-метилирования и методов твердофазной экстракции. Радиохимический выход [*N*-метил-¹¹C]холина составил 80% (от активности метилирующего агента [¹¹C]CH₃I с поправкой на радиоактивный распад), что обеспечивает производство нескольких клинических доз РФП за один синтез. [*N*-метил-¹¹C]холин получен с радиохимической чистотой более 99% и содержанием 2-диметиламиноэтанола (основной химической примеси) 0.06 мг/мл, что соответствует требованиям Российской и Европейской Фармакопеи.

Ключевые слова: позитронная эмиссионная томография (ПЭТ), углерод-11, радиофармпрепараты, [*N*-метил-¹¹C]холин, автоматизированный синтез

DOI: 10.31857/S0033831124040082

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность использования метода позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ) в клинической практике во многом зависит от доступности радиофармпрепаратов (РФП), биологически активных соединений, меченных короткоживущими радиоизотопами с позитронным типом распада (¹¹C, ¹⁸F и др.). Синтез РФП требует высокого уровня автоматизации, что диктуется как требованиями радиационной безопасности, так и нормами GMP (Good Manufacturing Practice), предусматривающими поэтапный автоматический контроль процесса синтеза как важнейший фактор, гарантирующий качество РФП. Развитие методов автоматизации в последние годы привело к созданию очень простых и надежных в эксплуатации «кассетных» модулей синтеза для радиотрейсеров на основе фтора-18, поскольку в этом случае все стадии синтеза, начиная с производства [¹⁸F]фторида в водной мишени циклотрона, протекают в растворе и легко встраиваются в концепцию кассетной платформы (см. последний обзор [1]). Быстрое внедрение этой современной технологии обеспечило широкий доступ к [¹⁸F]ФДГ и другим РФП на основе фтора-18 (*T*_{1/2} 109.8 мин), а также к радиотрейсерам, меченым галлием-68 и другими изотопами металлов. К сожалению, в случае РФП на основе другого широко востребованного радионуклида – углерода-11 (*T*_{1/2} 20.4 мин) – автоматизация процессов синтеза РФП представляет собой

более сложную задачу ввиду необходимости работы с газообразными формами – [¹¹C]CO₂ или [¹¹C]CH₄, используемыми в качестве синтонов для получения [¹¹C]CH₃I – агента для введения метки ¹¹C в большинство РФП реакцией метилирования. В отличие от широко представленных на рынке кассетных и других модулей для работы с фтором-18, в случае углерода-11 выбор автоматизированных модулей синтеза ограничен серией стационарных (не кассетных) модулей TRACERlab фирмы GE Healthcare, США (FX C Pro, FX 2C) для получения [¹¹C]CH₃I газовой фазой методом (реакцией [¹¹C]CH₄ с парами иода при 740°C и циркуляции) [2]. Для автоматизации традиционного «мокрого» метода (wet method) синтеза ¹¹C-метилиодида, включающего реакцию [¹¹C]CO₂ с алюмогидридом лития и далее с HI (57%-ный водный раствор), практически единственным коммерчески доступным модулем является C-11 Pro2 (фирма iPHASE, Австралия) [3], не получивший пока широкого распространения.

В ИМЧ РАН недавно разработан автоматизированный модуль для получения [¹¹C]CH₃I «мокрым» методом и последующего проведения реакций ¹¹C-метилирования в режиме on-line [4]. Модуль используется при рутинном производстве L-[¹¹C-метил]метионина – радиотрейсера класса аминокислот, широко применяемого в диагностике опухолей мозга [5]. Модуль может быть адаптирован к синтезу других радиотрейсеров на основе природных эндогенных соединений [6], где не

требуется высокая молярная активность, как, например, аналог холина [N -метил- ^{11}C]холин (^{11}C]холин). Предложенный изначально для визуализации новообразований мозга [7], ^{11}C]холин доказал свою эффективность в ПЭТ диагностике опухолей легких, пищевода, прямой кишки, мочевыводящих путей, предстательной железы [8–12] и является широко востребованным радиотрейсером.

Метод синтеза ^{11}C]холина реакцией ^{11}C -метилирования 2-диметиламиноэтанола (ДМАЭ), играющего одновременно роль предшественника, основания и растворителя [7], в современном варианте включает очистку с помощью твердофазной экстракции на одноразовых картриджах, что удобно для автоматизации. Вместе с тем в синтезе ^{11}C]холина часто используют модуль TRACERlab FX C Pro (GE Healthcare, США) [13, 14] с получением ^{11}C]CH₃I газовой фазой методом, предназначенный для синтеза РФП с очисткой методом полупрепаративной радио ВЭЖХ; этот технически сложный в эксплуатации модуль очень громоздкий и требует значительного места внутри горячей камеры. Некоторые центры для синтеза ^{11}C]холина продолжают использовать снятый с производства и обслуживания модуль GEMS MeI Microlabs (GE Healthcare, США), который соединяют с другим модулем (Reform-PLUS™ [15], TRACERlab FX_{2M} (GE Healthcare, США) [16], микрореакторный модуль [17] и др.); он предназначен для проведения ^{11}C -метилирования и очистки ^{11}C]холина. Использование двух модулей синтеза требует дополнительного пространства внутри горячей камеры (зачастую модули устанавливают в двух соседних камерах) и эксплуатационных затрат и представляется неэффективным. В целом, по нашему мнению, синтез ^{11}C]CH₃I газовой фазой методом достаточно сложен для каждодневного использования; для надежной работы в каждом 10-м синтезе необходима замена трубки с иодом и периодическая замена встроенного циркуляционного насоса. Газовый метод, обеспечивающий более высокую, нежели «мокрый» метод, молярную активность радиотрейсеров, крайне необходим для синтеза рецепторных радиолигандов, но не ^{11}C]холина, где молярная активность не регламентируется.

В связи с этим поставленная в настоящей работе задача разработки простого автоматизированного метода синтеза ^{11}C]холина на основе «мокрого» метода получения ^{11}C]CH₃I при реализации всех стадий процесса на единой автоматизированной платформе [4] представляется актуальной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. Все перечисленные ниже коммерчески доступные растворители и реагенты – 2-диметиламиноэтанол (ДМАЭ) (99%, Sigma–Aldrich, США), этанол (99%, Fluka, Швейцария), тетрагидрофуран (ТГФ, 99%, без стабилизатора, Sigma–Aldrich, США), алюмогидрид лития (95%, Sigma–Aldrich,

США), иодистоводородная кислота (57%, Sigma–Aldrich, США), ацетонитрил (сорт 0, Криохим, Россия), гептафтормасляная кислота (98%, Sigma–Aldrich, США), метансульфоновая кислота (99%, Sigma–Aldrich, США), хлорид холина (99%, Sigma–Aldrich, США), 0.9%-ный раствор NaCl (Синтез фармацевтика, Россия) – использовали без дополнительной очистки. Катионообменный картридж Sep-Pak Accell Plus CM Light, 130 мг (Waters, США), активировали промывкой 10 мл H₂O; для получения инъекционной формы РФП использовали стерилизующие фильтры 0.22 μm (Millipore, США); сорбенты – аскарит (20–30 mesh, Sigma–Aldrich, США) и сикапент (Supelco, США), используемые при on-line очистке ^{11}C]CH₃I, – помещали в одноразовые пластиковые колонки объемом 3 мл (Supelco, США).

Оборудование. Использовали циклотрон GE PETtrace 4 (GE Healthcare, США); горячие камеры производства Comacer, Италия: BBST (класс C) и MANUELA (Shielded Laminar Flow Isolator, класс A); изотопный калибратор Curie Mentor-2 (PTW, Freiburg, Германия). Для контроля радиохимической чистоты использовали жидкостной хроматограф Dionex ISC-5000 (Dionex, Sunnyvale, CA, USA), снабженный краном-дозатором Rheodyne 7125, УФ детектором (210 нм) и последовательно соединенным с ним детектором по радиоактивности Carrol and Ramsey Associates, CA, USA, model 105-S, с разницей во времени регистрации пиков детекторами в 0.1 мин. Для определения остаточного содержания ДМАЭ применяли хроматограф Dionex ISC-5000 с кондуктометрическим детектором.

Синтез ^{11}C]холина. Автоматизированный синтез проводили на разработанном в ИМЧ РАН модуле для ^{11}C -метилирования, установленном в горячей камере BBST; подробное описание модуля и программного обеспечения приведено в работе [4]. Углерод-11 в химической форме ^{11}C]CO₂ 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 циклотрона (ток пучка 53 мкА, время облучения 30–40 мин). ^{11}C]CO₂ концентрировали вымораживанием при –196°C в погруженной в жидкий азот спиралевидной трубке-ловушке и далее при нагревании этой «ловушки» феном до комнатной температуры переносили током азота (12 мл/мин) в реактор с раствором LiAlH₄ (0.1 М) в ТГФ (0.15 мл). После удаления растворителя при 150°C в реактор добавляли 57%-ный водный раствор HI (0.7 мл), и образующийся ^{11}C]CH₃I в течение 5 мин транспортировали током азота (8 мл/мин) на одноразовый катионообменный картридж Sep-Pak Accell Plus CM Light с нанесенным непосредственно перед синтезом субстратом (20 мкл ДМАЭ и 40 мкл этанола). Картридж последовательно промывали 5 мл этанола и 10 мл H₂O. ^{11}C]холин элюировали с картриджа 2 мл 0.9%-ного раствора NaCl, элюат пропускали через стерилизующий мембранный фильтр 0.22 мкм в стерильный флакон, заполненный

6 мл воды для инъекций. Последнюю стадию (элюирование и стерилизацию) проводили в горячей камере MANUELA, имеющей класс чистоты А. 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. Расположение реактивов и блок-схема процесса синтеза $[^{11}\text{C}]$ холина представлены на рис. 1.

ВЭЖХ анализ $[^{11}\text{C}]$ холина. Радиохимическую чистоту препарата определяли методом радиоВЭЖХ: колонка X-Bridge C18 (150×4.6 мм), элюент: водный раствор 0.1% гептафтормасляной кислоты + 2% ацетонитрила (v/v), скорость потока 1.5 мл/мин; УФ 210 нм. Времена удерживания (R_t) холина — 2.8 ± 0.1 мин (УФ) и $[^{11}\text{C}]$ холина — 2.9 ± 0.1 мин (гамма-детектор). Анализ РПП на остаточное количество ДМАЭ выполняли в следующих условиях: колонка IonPac CS12A Chromleon (250×4 мм), элюент 35 ммоль метансульфоновая кислота, скорость потока 1.5 мл/мин, кондуктометрический детектор, величина тока 154 мА. Времена удерживания для ДМАЭ и холина составляли 2.9 ± 0.1 и 3.6 ± 0.1 мин соответственно. Подготовка пробы для определения остаточного содержания ДМАЭ — 10 мкл анализируемого раствора $[^{11}\text{C}]$ холина и 490 мкл раствора хлорида холина (0.5 мг/мл).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод синтеза $[N\text{-метил-}^{11}\text{C}]\text{холина}$ включает две основные стадии: получение алкилирующего агента $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ и непосредственно реакция N -метилирования ДМАЭ, выполняющего роль растворителя и основания [7] (Схема 1). Для получения $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ используют классический «мокрый» метод, основанный на реакции восстановления $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ алюмогидридом лития (LiAlH_4) с последующей конверсией в $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{OLi}$ и далее в $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ реакцией с 57% HI ; автоматизация «мокрого» метода, применяемого и в данной работе, подробно описана ранее [4]. Альтернативой является газофазный метод, где $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ получают путем свободнорадикального иодирования $[^{11}\text{C}]\text{CH}_4$ парами иода при повышенных температурах [2].

В первых работах по синтезу $[^{11}\text{C}]$ холина реакцию метилирования проводили в растворе ДМАЭ в ацетоне [7] или чистом ДМАЭ [18], а продукт после удаления растворителей в вакууме выделяли из реакционной смеси трудоемким методом полупрепаративной ВЭЖХ. Более простой и удобной с точки зрения автоматизации является очистка методом твердофазной экстракции (ТФЭ) на одноразовом картридже Accell Plus CM Light (Waters), заполненном катионообменным сорбентом и удерживающим $[^{11}\text{C}]$ холин в виде катиона [18, 19]. Следует отметить, что проведение

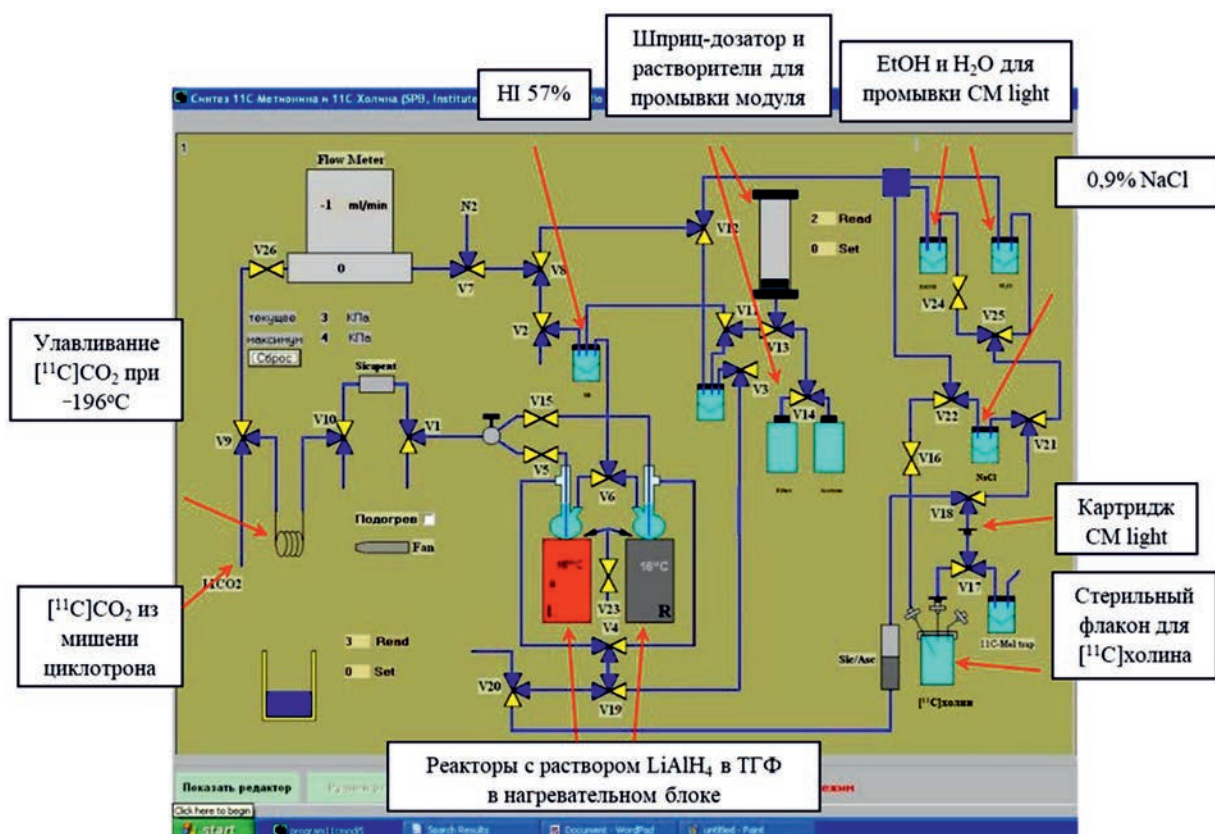


Рис. 1. Вид дисплея ноутбука в синтезе $[^{11}\text{C}]$ холина с комментариями.

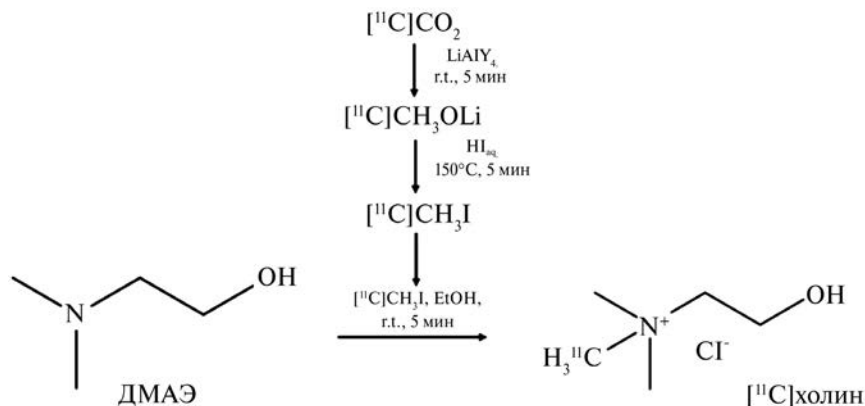


Схема 1. Синтез [¹¹C]холина, исходя из получения [¹¹C]CH₃I «мокрым» методом.

¹¹C-метилирования в растворе требует большого количества субстрата (0.5 мл ДМАЭ в работе [18]), полнота удаления которого по окончании синтеза является критичной. Создание on-line технологий ¹¹C-метилирования на одноразовых картриджах позволило не только минимизировать количество реагентов, но и сократить время синтеза и упростить автоматизацию. Предложенный группой итальянских ученых для синтеза и очистки [¹¹C]МЕТ [20], метод on-line метилирования был успешно применен и к синтезу [¹¹C]холина [21]. Метилирование проводили на обращенно-фазовом картридже Sep-Pak C18 Light (Waters), на который наносили 60 мкл ДМАЭ, после чего проводили очистку на установленном «в линию» катионообменном картридже Sep-Pak Accell Plus CM Light (Waters). Метод обеспечивал высокий радиохимический выход (87% с поправкой на распад) при времени синтеза 12 мин [21]. Следующим этапом в усовершенствовании и упрощении технологии было проведение обеих стадий — ¹¹C-метилирования и очистки — на одном картридже Sep-Pak Accell Plus CM Light, где также достигалась высокая эффективность ¹¹C-метилирования ДМАЭ (90%). Данный подход идеален для автоматизации и успешно применен на известном модуле синтеза TRACERlab FX C Pro (GE Healthcare) [13].

Следует отметить, что наряду с достижением высокого РХВ и высокой радиохимической чистоты особое значение в синтезе [¹¹C]холина имеет остаточное содержание ДМАЭ в конечном продукте, поскольку это соединение может ингибировать процесс внедрения холина в клеточные мембраны. В целом ДМАЭ не относится к высокотоксичным веществам (LD₅₀ для крыс более 234 мг/кг), а предельно допустимое значение для аналогичного РФП на основе фтора-18 — [¹⁸F]фторметилхолина — составляет 1 мг на объем вводимого РФП (1 mg/V) [22]. Вместе с тем в работе [7] было показано, что при использовании [¹¹C]холина, выделенного методом полупрепаративной ВЭЖХ очистки, обеспечивающим практически полное удаление ДМАЭ, накопление активности в мозге крыс было в 6 раз выше, чем в случае радиотрейсера, полученного при удалении ДМАЭ менее эффективным методом

дистилляции. Предположение о негативном влиянии остаточного ДМАЭ на качество ПЭТ изображения высказывалось и другими авторами [13], что сформировало общую тенденцию к максимальному снижению количества остаточного ДМАЭ в инъекционном растворе (0.9% NaCl) и контроля за его содержанием [13, 16, 23].

На основании анализа этих данных при разработке автоматизированного синтеза [¹¹C]холина на созданном в ИМЧ РАН модуле синтеза [4] был выбран метод on-line метилирования и очистки на катионообменном картридже Sep-Pak Accell Plus CM Light. Основными задачами исследования были выбор условий синтеза, обеспечивающих достаточно высокий РХВ продукта при минимальном количестве субстрата, наносимого на картридж. При выборе оптимальной скорости потока газа при улавливании [¹¹C]CH₃I на картридже Sep-Pak Accell Plus CM Light (8 мл/мин) мы исходили из результатов предыдущей работы по синтезу [¹¹C]МЕТ [4] на том же модуле синтеза. Варьирование этого параметра не приводило к увеличению эффективности ¹¹C-метилирования. Другими параметрами, которые могут влиять на РХВ, являются количество субстрата и объем этанола, используемого для разбавления ДМАЭ перед нанесением на картридж (табл. 1).

Большинство авторов [13, 16, 24] использовали в синтезе от 20 до 40 мкл ДМАЭ. Изучение ¹¹C-метилирования при меньших количествах субстрата представляло интерес с точки зрения уменьшения количества остаточного ДМАЭ. Однако, как видно из данных табл. 1, для 10 мкл субстрата (опыт 1) наблюдалось снижение РХВ [¹¹C]холина до 28%, тогда как уменьшение содержания ДМАЭ было несущественным. Высокий РХВ (80%) достигался при нанесении на картридж 20–40 мкл ДМАЭ и двукратном разбавлении этанолом (опыты 2, 3, табл. 1). Это значение сохранялось и при дальнейшем увеличении исходного субстрата до 80–100 мкл, но при этом отмечался рост остаточного содержания ДМАЭ (опыты 4, 5, табл. 1). При оптимальном количестве субстрата — 20 мкл — остаточное содержание ДМАЭ составляло 0.06 мг/мл. Рекомендованное Европейской Фармакопеей предельно допустимое

Таблица 1. Зависимость РХВ [^{11}C]холина и остаточного содержания ДМАЭ от параметров синтеза (данные трех параллельных опытов)

Номер опыта	Исходное количество ДМАЭ, мкл (мг)	Этанол, мкл	0.9% NaCl, мл	РХВ, %*	Остаточное содержание ДМАЭ, мг/мл
1	10 (8.9)	20	2	28 ± 2	0.04 ± 0.02
2	20 (17.7)	40	8	80 ± 2	0.06 ± 0.02
3	40 (35.4)	80	1	80 ± 2	0.08 ± 0.02
4	60 (53.2)	120	2	76 ± 2	0.09 ± 0.02
5	100 (88.6)	200	2	76 ± 2	0.12 ± 0.02

Примечание.* Радиохимический выход относительно активности [$^{11}\text{CH}_3$]I на картридже с поправкой на радиоактивный распад.

содержание ДМАЭ – 1 мг на вводимый пациенту объем (1 mg/V) [23]. Исходя из объема производимого РФП (8 мл) и производимости метода (5–6 клинических доз), содержание ДМАЭ во вводимой дозе не превысит 0.1 мг, что прекрасно укладывается в указанные выше пределы [22].

Анализ радиохимической чистоты (РХЧ) [^{11}C]холина классическим методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием осложняется тем, что холин слабо поглощает в УФ области. Для этой цели в большинстве работ в качестве детектора использовали рефрактометр [17, 19, 21], который, согласно нашему опыту [23], отличается повышенной чувствительностью к малейшим колебаниям температуры окружающей среды и требует времени на установку базовой линии. Использованный другими авторами дорогостоящий кондуктометрический детектор [13, 16] не входит в комплект стандартного ВЭЖХ оборудования радиохимических лабораторий ПЭТ центров. В настоящей работе анализ РХЧ [^{11}C]холина проводили

методом обращеннофазовой ВЭЖХ с использованием установленных в линию УФ-детектора (210 нм) и детектора радиоактивности (гамма-детектора). На радиохроматограмме (рис. 2, внизу) детектируется единственный пик, время удерживания которого с учетом времени прохождения пробы между УФ и гамма-детекторами (0.1 мин) совпадает с временем удерживания нерадиоактивного холина (рис. 2, сверху). С учетом слабого поглощения холина в УФ области использовали стандарт холина высокой концентрации – 7 мг/мл.

Отрицательный пик на УФ-хроматограмме стандарта холина с R_t 3.9 мин относится к воде (входит в состав элюента), что подтверждено в отдельном эксперименте (рис. 3).

Таким образом, нами предложен автоматизированный метод синтеза [^{11}C]холина, обеспечивающий получение данного РФП с радиохимической чистотой более 99% и содержанием ДМАЭ (основной химической примеси) 0.06 мг/мл в соответствии с требованиями Российской и Европейской Фармакопеи. Высокий радиохимический выход (80% от активности [^{11}C]CH₃I с поправкой на распад при времени синтеза 20 мин) позволяет производить до 300 мКи (11.1 ГБк) инъекционной формы [^{11}C]холина за один синтез; этой активности достаточно для проведения ПЭТ исследований 5–6 пациентов при одновременной работе двух ПЭТ камер. В отличие от большинства опубликованных работ по синтезу [^{11}C]холина на основе газофазного

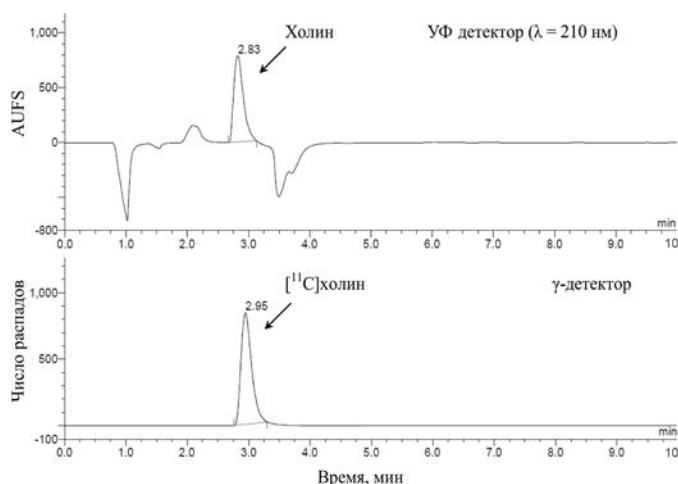


Рис. 2. Данные ВЭЖХ анализа [^{11}C]холина: сверху – стандарт холина 7 мг/мл, УФ детектор (210 нм); внизу – анализируемая проба [^{11}C]холина, γ -детектор; колонка X-Bridge C18 (150 × 4.6 мм), элюент: водный раствор 0.1% гептафтормасляной кислоты + 2% ацетонитрила (v/v), скорость потока – 1.5 мл/мин.

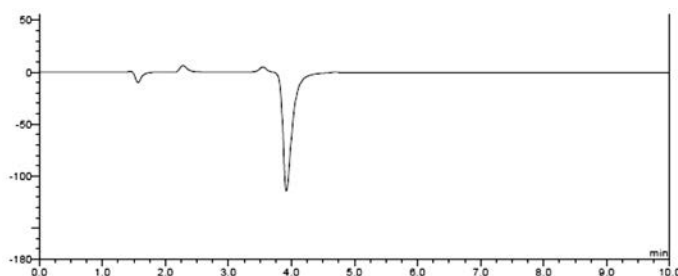


Рис. 3. ВЭЖХ хроматограмма пробы воды; колонка X-Bridge C18 (150 × 4.6 мм), элюент – водный раствор 0.1% гептафтормасляной кислоты + 2% ацетонитрила (v/v), скорость потока – 1.5 мл/мин; УФ 210 нм.

метода, в разработанной нами технологии использован «мокрый» метод получения [^{11}C]CH $_3$ I с высокой стартовой активностью радионуклида в форме [^{11}C]CO $_2$. Все последующие стадии реализуются в том же автоматизированном модуле и не требуют дополнительного инструментария. Использование одного и того же модуля синтеза собственной разработки для синтеза двух важнейших РФП — L-[^{11}C -метил]метионина [4] и [^{11}C]холина — является не только удобным, но и экономически обоснованным подходом к эксплуатации дорогостоящего оборудования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки для ИМЧ РАН на 2024 год, тема FMMW-2022-0006.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам группы контроля качества радиофармацевтических лекарственных средств НМИЦ им. В.А. Алмазова Т.А. Зыковой и М.М. Наан за помощь в проведении анализа химических примесей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Barnes C., Nair M., Aboagye E.O., Archibald S.J., Allot L. // *React. Chem. Eng.* 2022. Vol. 7. P. 2265–2279. <https://doi.org/10.1039/D2RE00219A>
- Mock B. // *Curr. Org. Chem.* 2013. Vol. 2013. N 17. P. 2119–2126.
- Lee J.A. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2020. Vol. 41. N 8. P. 799–804.
- Кузнецова О.Ф., Орловская В.В., Ваулина Д.Д., Оболенцев В.Ю., Демьянов А.С., Красикова Р.Н. // *Радиохимия*. 2023. Т. 65. № 6. С. 565–574. <https://doi.org/10.31857/S0033831123060096>
- 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.
- Shegani A., Kealey S., Luzi F., Basagni F., Machado J.D.M., Ekici S.D., Ferocino A., Gee A.D., Bongarzone S. // *Chem Rev.* 2023 Vol. 123. N 1. P. 105–229. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00398>
- Rosen M.A., Jones R.M., Yano Y., Budinger T.F. // *J. Nucl. Med.* 1985. Vol. 26. P. 1424–1428.
- Testart Dardel N., Gómez-Río M., Triviño-Ibáñez E., Llamas-Elvira J.M. // *Clin. Transl. Imaging.* 2017. Vol. 5. P. 101–119. <https://doi.org/10.1007/s40336-016-0200-0>
- Yamamoto Y., Nishiyama Y., Kameyama R., Okano K., Kashiwagi H., Deguchi A., Kaji M., Ohkawa M. // *J. Nucl. Med.* 2008. Vol. 49. P. 1245–1248. <https://doi.org/10.2967/jnumed.108.052639>
- Garcia J.R., Jorcano S., Soler M., Linero D., Moragas M., Riera E., Miralbell R., Lomeña F. // *Q. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2015. Vol. 59. P. 342–350. PMID: 24844254
- Graziani T., Ceci F., Castellucci P., Polverari G., Lima G.M., Lodi F., Morganti A.G., Ardizzone A., Schiavina R., Fanti S. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2016. Vol. 43. P. 1971–1979. <https://doi.org/10.1007/s00259-016-3428-z>
- Асланиди И.П., Пурсанова Д.М., Мухортова О.В., Сильченко А.В., Роцин Д.А., Корякин А.В., Иванов С.А., Широкопад В.И. // *Онкоурология*. 2015. Т. 11. С. 79–86. <https://doi.org/10.17650/1726-9776-2015-11-3-79-86>
- Shao X., Hockley B.G., Hoareau R., Schnau P.L., Scott P.J. // *Appl. Radiat. Isot.* 2011. Vol. 69. P. 403–409. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.09.022>
- Biasiotto G., Bertagna F., Biasiotto U., Rodella C., Bosio G., Caimi L., Bettinsoli G., Giubbini R. // *Med Chem.* 2012. Vol. 8. N 6. P. 1182–1189. <https://doi.org/10.2174/1573406411208061182>
- Szydło M., Chmura A., Kowalski T., Pociągł M., d'Amico A., Sokół M. // *Contemp. Oncol. (Poznan)*. 2018. Vol. 22. N 4. P. 260–265. <https://doi.org/10.5114/wo.2018.81751>
- Jiang H., Fang P., Jacobson M.S., Jain M.K., Cai H. // *Appl. Radiat. Isot.* 2021. Vol. 168. ID 109560. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109560>
- Mallapura H., Tanguy L., Mahfuz S., Bylund L., Långström B., Halldin C., Nag S. // *Pharmaceuticals*. 2024. Vol. 17. P. 250. <https://doi.org/10.3390/ph17020250>
- Hara T., Yuasa M. // *Appl. Radiat. Isot.* 1999. Vol. 50. P. 531–533. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(98\)00097-9](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(98)00097-9)
- Hara T., Kosaka N., Kishi H. // *J. Nucl. Med.* 1998. Vol. 39. P. 990–995. PMID: 9627331
- Pascali C., Bogni A., Iwata R., Decise D., Crippa F., Bombardieri E. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 1999. Vol. 42. P. 715–724.
- Pascali C., Bogni A., Iwata R., Cambie M., Bombardieri E. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2000. Vol. 43. P. 195–203.
- European Pharmacopoeia*, 8.8. Strasbourg, 2016. P. 5987–5989.
- Кузнецова О.Ф., Федорова О.С., Васильев Д.А., Симонина Т.П., Надер М., Красикова Р.Н. // *Радиохимия*. 2003. Т. 45. № 4. С. 342–345.
- Lodi F., Malizia C., Castellucci P., Cicoria G., Fanti S., Boschi S. // *Nucl. Med. Biol.* 2012. Vol. 39. P. 447–460. <https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2011.10.016>

Automated Synthesis of [*N*-methyl-¹¹C]choline, Radiopharmaceutical for Tumor Imaging by PET

D. D. Vaulina, O. F. Kuznetsova, V. V. Orlovskaya, O. S. Fedorova, 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 April 15, 2024; revised June 26, 2024, accepted July 9, 2024

An automated method has been developed for the synthesis of [*N*-methyl-¹¹C]choline, a radiopharmaceutical (RP) for the diagnosis of cancer using positron emission tomography (PET). The synthesis was carried out on a home-made module, using combined technology of on-line ¹¹C-methylation processes and solid-phase extraction methods. The radiochemical yield of [*N*-methyl-¹¹C]choline was 80% (based on the activity of the methylating agent, [¹¹C]CH₃I, decay corrected), which ensures the production of several clinical doses of radiopharmaceutical in one batch. [*N*-methyl-¹¹C]choline was obtained with a radiochemical purity of more than 99% and an amount of 2-dimethylaminoethanol (the main chemical impurity) of 0.06 mg/mL, which meets the requirements of the Russian and European Pharmacopoeia.

Keywords: positron emission tomography (PET), carbon-11, radiopharmaceuticals, [*N*-methyl-¹¹C]choline, automated synthesis

УДК 544.582.3:546.11.027*3+57.088.6+577.171.6

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЧЕННОГО ТРИТИЕМ ДЕКСАМЕТАЗОНА ФОСФАТА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ АФФИННОСТИ ЛИГАНДОВ К РЕЦЕПТОРАМ ГЛЮКОКОРТИКОИДОВ

© 2024 г. Г. А. Бадун^{а*}, Е. М. Жидкова^б, М. Г. Чернышева^а, А. Д. Еникеев^б,
М. Г. Якубовская^{б,в}, Е. А. Лесовая^{б,в,г}

^аХимический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

^бНациональный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава России,
115478, Москва, Каширское шоссе, д. 24

^вРоссийский университет дружбы народов, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

^гРязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова,
390026, Рязань, ул. Высоковольтная, д. 9

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

Получена 20.05.2024, после доработки 01.07.2024, принята к публикации 02.07.2024

Показана возможность введения трития с помощью метода термической активации в дексаметазон и дексаметазон фосфат. Меченые соединения были успешно использованы для оценки аффинности лигандов к рецепторам глюкокортикоидов.

Ключевые слова: тритий, радиолигандный метод, глюкокортикоиды, рецептор глюкокортикоидов, селективные агонисты глюкокортикоидного рецептора

DOI: 10.31857/S0033831124040092

Меченные тритием биологически активные соединения широко используются в изучении биохимических процессов [1]. В последние годы разработано большое число методов введения трития в органические молекулы, включая как химический синтез, так и реакции изотопного обмена [2, 3]. Особое место среди этих методов занимает метод термической активации трития, который позволяет в одну стадию ввести радиоактивную метку в самые сложные соединения [4]. Так как вещество во время реакции специально охлаждается до низкой температуры, метод удобен для введения трития в макромолекулы, которые могут подвергаться структурным изменениям и деградировать при нагревании. Однако метод применим и для низкомолекулярных соединений, особенно если не требуется получения веществ с предельно высокой удельной активностью. Вместе с тем достижение высокой удельной активности с сохранением приемлемого выхода меченого соединения для веществ с невысокой молекулярной массой является важной задачей в расширении возможностей метода, например, для применения меченых соединений в радиолигандном анализе.

К таким веществам относятся глюкокортикоиды (ГК) — стероидные гормоны, более 50 лет назад введенные в клиническую практику для терапии

воспалительных, аутоиммунных, онкологических заболеваний. За это время было синтезировано, охарактеризовано и успешно применяется в терапии более 30 аналогов природных ГК стероидной структуры. Однако также ГК характеризует большое количество побочных эффектов, развивающееся у пациентов при длительном применении [5, 6]. Альтернативой ГК являются селективные глюкокортикоид-рецепторные агонисты (СГРА), зачастую нестероидной структуры. Общим в механизме действия СГРА и классических ГК является связывание с мишенью — глюкокортикоидным рецептором (ГР), хорошо известным транскрипционным фактором, реализующим эффекты ГК и их аналогов. Связывание лиганда с ГР приводит к активации рецептора в цитоплазме и запуску двух параллельных механизмов: 1) связыванию мономерного комплекса лиганд–рецептор с другими факторами транскрипции, приводящее к подавлению их активности (процесс транскрепрессии, играющий важную роль в реализации терапевтического действия ГК); 2) формированию гомодимера и связыванию димера с палиндромными последовательностями в промоторах и энхансерах провоспалительных, антиапоптотических и пропролиферативных генов (процесс трансактивации, опосредующий большую часть побочных эффектов

ГК) [7]. Отличие СГРА от классических ГК заключается в отсутствии формирования димера ГР при связывании с СГРА и, как следствие, отсутствие запуска трансактивации [8, 9].

Ниша лекарственных препаратов на основе СГРА достаточно широка, исследования ведут уже более 10 лет в области как соединений природного происхождения, так и их синтетических аналогов [10, 11]. В частности, хлорид 2-(4-ацетоксифенил)-2-хлор-*N*-метилэтиламмония (Compound A или CpdA) – стабильный аналог гидроксифенилазиридина, выделенный из намибийского кустарника семейства померанцевых [7], используется в исследовательских целях для изучения роли трансрепрессии в реализации биологических эффектов ГК. Для данного соединения была описана аффинность к ГР, селективность в запуске трансрепрессии, а также широкий спектр терапевтически значимых биологических свойств [7]. Современные методические подходы к дизайну структур *in silico* и химическому синтезу позволяют получать большое количество новых молекул одновременно. Однако для доказательства механизма действия соединений необходим быстрый и дешевый метод оценки аффинности к ГР, позволяющий протестировать большое количество соединений, используя стандартизованные условия.

Активность лигандов ГР может быть оценена целым спектром косвенных методов: репортерный анализ с использованием генетически модифицированных клеточных линий [12–14], ПЦР-анализ ГР-зависимых генов [12, 14], конфокальная микроскопия [15, 16], оценка связывания по изменению поляризации флуоресценции в присутствии конкурентного лиганда [17–19]. Стоит отметить, что метод оценки по изменению поляризации как по литературным [20], так и по нашим собственным данным оказался нечувствителен к определению аффинности малых молекул. Прямые методы оценки аффинности включают в себя: поверхностный плазмонный резонанс (однако его использование не описано при оценке аффинности лигандов к ГР [21]), кристаллографию и аналитическое ультрацентрифугирование [22, 23],

радиолигандный метод [24]. Данные подходы отличаются более высокой точностью, однако кристаллография, поверхностный плазмонный резонанс являются дорогостоящими и требуют наличия сложной приборной базы, в то время как радиолигандный метод является классическим методом оценки аффинности лигандов к мишеням. Более того, необходимо отметить, что данный метод является стандартным методом, использующимся в доклинических исследованиях как специфической фармакологической активности *in vitro*, так и для оценки нецелевых (off-target) эффектов при изучении вторичной фармакодинамики [24].

Целью настоящего исследования являлось получение меченных тритием глюкокортикоидов дексаметазона и дексаметазона фосфата и сравнительный анализ аффинности немеченных лигандов глюкокортикоидного рецептора дексаметазона фосфата и CpdA с помощью полученных препаратов. На результат сравнительной оценки аффинности могут влиять: тип модели (клеточная или бесклеточная), концентрация ГР, концентрация радиоактивного лиганда, время инкубации, условия измерения. В задачи работы входило введение трития в ГК, а также подбор условий применения полученных соединений (времени инкубации и концентрации лиганда) для экспериментальной оценки аффинности лигандов к ГР в клеточной системе. Выбор рабочих концентраций лигандов соответствовал области малотоксичных значений и основывался на предварительном определении цитотоксичности соединений для модельной клеточной линии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали селективные агонисты глюкокортикоидного рецептора: дексаметазон (Macklin, Китай), дексаметазон фосфат динатриевая соль (Macklin, Китай), CpdA (Calbiochem, США). Структурные формулы соединений приведены на схеме 1.

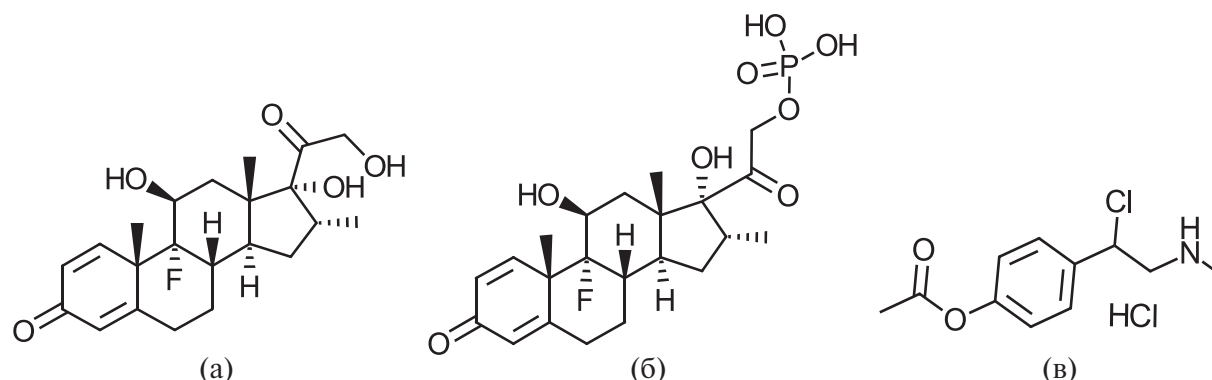


Схема 1. Лиганды глюкокортикоидного рецептора, использованные в работе: а – дексаметазон, б – дексаметазон фосфат, в – Compound A (CpdA).

На всех этапах работы радиоактивность меченых соединений измеряли на жидкостном сцинтилляционном спектрометре RackBeta 1215 (LKB, Финляндия), внося аликвоты растворов в сцинтилляционную жидкость Ultima Gold (PerkinElmer). При проведении радиолигандного анализа использовали также сцинтилляционную жидкость Hionic Fluor (PerkinElmer).

Для определения концентрации меченых соединений измеряли спектры поглощения на спектрофотометре Hitachi U-5100. Предварительно получали калибровочные зависимости оптического поглощения при 240 нм от концентрации дексаметазона в метаноле и дексаметазона фосфата в воде, которые были линейными в диапазоне от 2 до 20 мкг/л.

Получение меченных тритием препаратов

Для введения трития в дексаметазон и дексаметазон фосфат применили метод термической активации [4].

Для подготовки вещества к реакции с атомарным тритием получали тонкую пленку на стенках реакционного сосуда двумя способами:

- 1) равномерно распределяли раствор вещества (дексаметазон и дексаметазон фосфат) в метаноле на стенках реакционного сосуда с шероховатыми стенками и удаляли растворитель, используя слабый поток газа;

- 2) равномерно распределяли раствор вещества (только дексаметазон фосфат) в воде по стенкам реакционного сосуда с гладкими стенками, быстро замораживали сосуд жидким азотом и удаляли растворитель лиофилизацией.

Реакционный сосуд с нанесенной мишенью вещества присоединяли к установке для работы с газообразным тритием и удаляли воздух до остаточного давления 0.01 Па. Затем сосуд охлаждали жидким азотом до 77 К, заполняли газообразным тритием до давления 0.5 Па и активировали реакцию изотопного обмена нагреванием вольфрамовой проволоки электрическим током в течение 10 с. Температуру вольфрамовой проволоки варьировали от 1750 до 1980 К. После проведения реакции удаляли остаточный газ, сосуд размораживали под вакуумом и отсоединяли его от вакуумной установки. Меченое вещество смывали этанолом (дексаметазон) или водой (дексаметазон фосфат).

Раствор после выдержки (1 сут) упаривали до суха на ротаторном испарителе и снова растворяли в этаноле (дексаметазон) или воде (дексаметазон фосфат). Операцию повторяли 2 раза, что гарантировало удаление трития из лабильных положений меченых молекул.

Для анализа и чистки меченых препаратов от радиоактивных примесей использовали тонкослойную хроматографию и ВЭЖХ.

Для тонкослойной хроматографии использовали пластинки TLC Plates, Silica Gel on Aluminium, 20 X (Aldrich). Проводили анализ в следующих системах (соотношение компонентов по объему): А — бутанол—уксусная кислота—вода (3 : 1 : 1), R_f 0.73 (дексаметазон фосфат); Б — этанол—толуол—этилацетат (1:7:10), R_f 0.52 (дексаметазон), R_f 0.0 (дексаметазон фосфат); В — этанол—25%-ный водный аммиак (3:1), R_f 0.38 (дексаметазон фосфат), R_f 0.78 (дексаметазон).

Положение веществ на пластинке определяли с помощью УФ лампы (254 нм).

Высокоэффективную жидкостную хроматографию проводили с помощью оборудования Waters (Breeze): хроматографическая колонка Waters Nova-Pak C18 (150 × 3.9 мм), подвижная фаза 0.1% трифторуксусная кислота (А)—ацетонитрил (Б). Скорость потока 0.5 мл/мин, детектирование при 242 и 254 нм. Использовали следующие режимы проведения анализа: дексаметазон — линейный градиент от 30 до 80 % фазы Б за 25 мин, время выхода дексаметазона 14.8 мин, дексаметазона фосфата 8.5 мин; дексаметазон фосфат: изократический режим, соотношение фаз 74% (А)—26% (Б), время выхода дексаметазона фосфата 12.5 мин, дексаметазона 36.2 мин.

Только одна стадия очистки (ТСХ или ВЭЖХ) позволяла получать меченые препараты с радиохимической чистотой 92–95%. Для проведения экспериментов с клетками проводили очистку меченых препаратов в два этапа: сначала с помощью препаративной тонкослойной хроматографии, а затем с помощью ВЭЖХ. При двойной очистке радиохимическая чистота препаратов была более 99%.

Клеточные культуры

Клеточная линия хронического миелолейкоза K562 была получена из Биоресурсной коллекции клеточных линий НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава России. Клетки культивировали в стандартной среде RPMI-1640 с добавлением 2 mM L-глутамин, 50 ед/мл пенициллина, 50 мкг/мл стрептомицина («ПанЭко», Россия) и 10%-ной эмбриональной телячьей сыворотки (Biosera, Франция) при 37°C в атмосфере 5%-ного CO₂.

Определение оптимальных условий регистрации

Клетки переносили в культуральную среду без сыворотки (2.5 млн клеток в 1 мл) для предотвращения неспецифической сорбции лигандов на белках сыворотки крови.

Для определения оптимального времени инкубации с исследуемыми препаратами клеткам вносили избыток [³H]дексаметазона (40 мкмоль/л) за 10, 30, 60, 90 и 120 мин до окончания эксперимента. Клетки инкубировали при 37°C. Затем клетки дважды отмывали центрифугированием в охлажденной культуральной среде без сыворотки (1500 об/мин, 5 мин). Клетки лизировали буфером RIPA (50 ммоль/л Трис

(рН 8.0), 150 ммоль/л NaCl, 1 ммоль/л этилендиаминтетрауксусная кислота, 0.1% додецилсульфат натрия, 0.5% дезоксихолат натрия, 1% тритон-X100, 10% глицерин, ингибитор протеиназ) 20 мин. Затем клеточный лизат переносили в сцинтилляционную жидкость и измеряли радиоактивность на ЖС-спектрометре RackBeta 1215 в течение 4 мин.

Для оценки оптимального количества тритиевой метки, при которой детектируется наиболее эффективное вытеснение метки исследуемыми лигандами, клетки инкубировали 90 мин при 37°C с [³H]дексаметазоном в различной концентрации (0.5, 1 и 2 мкмоль/л) с добавлением немеченого дексаметазона фосфата в концентрациях 10 и 50 мкмоль/л. В качестве контроля для каждого эксперимента использовали клетки, инкубированные только с [³H]дексаметазоном в концентрации 0.5, 1 и 2 мкмоль/л. Отмывку, лизис клеток и детекцию уровня радиоактивности проводили аналогично описанной выше методике.

Вытеснение меченого дексаметазона фосфата лигандами ГР

Клетки переносили в культуральную среду без сыворотки (2.5 млн клеток в мл) для предотвращения неспецифической сорбции лигандов на белках сыворотки крови. В культуральную среду вносили 200 мкл раствора [³H]дексаметазона (до концентрации 0.5 мкмоль/л) и 500 мкл немеченого дексаметазона фосфата или SpdA (концентрации 0.1–10 мкмоль/л в пробе). Клетки инкубировали 90 мин при 37°C. Отмывку, лизис клеток и детекцию уровня радиоактивности проводили аналогично описанной выше методике.

Результаты экспериментов представляли в виде процентов связывания меченого препарата с рецептором, принимая максимальный уровень сигнала (в точках без добавления конкурентного лиганда) за 100% (более низкий процент отражает наиболее сильное вытеснение метки исследуемым лигандом).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований радиOLIгандным методом требуются меченые соединения с высокой удельной активностью. При использовании метода термической активации трития для получения меченых соединений необходимо учитывать, что реакция протекает в тонком поверхностном слое вещества, нанесенного на твердую подложку. В мягких условиях проведения реакции (сниженная температура атомизатора, малые временные экспозиции нагревания атомизатора) не происходит существенной деградации исходного и меченого вещества, что облегчает дальнейшую очистку и использование, однако степень замещения водорода на тритий будет при этом не предельно высокая. Важным фактором, влияющим на удельную активность меченого препарата,

является доступная поверхность мишени. Для ее увеличения используют реакционные сосуды с шероховатыми внутренними стенками. Эти обстоятельства учитывали при разработке методики введения трития в дексаметазон и дексаметазона фосфат.

На первом этапе рассмотрели возможность получения [³H]дексаметазона, который мало растворим в воде, и для получения мишени удобнее использовать раствор в метаноле, который наносили на шероховатые стенки реакционного сосуда. Изучение влияния температуры атомизатора на радиоактивность меченого соединения при массе мишени 0.22 мг показало, что с ростом температуры от 1820 до 1980 К происходило увеличение общей радиоактивности мишени от 5.8 до 8.4 мКи. Однако за счет возрастания вклада побочных реакций снижался выход [³H]дексаметазона, а его удельная радиоактивность уменьшалась от 1.5 до 0.7 Ки/ммоль.

Далее изучили, как влияет на удельную радиоактивность [³H]дексаметазона масса вещества, взятого для приготовления мишени. Как и ожидалось, уменьшение массы препарата, наносимого на стенки реакционного сосуда, увеличивало удельную радиоактивность меченого соединения (рис. 1). Однако рост удельной радиоактивности с уменьшением массы мишени был меньше, чем можно было ожидать для случая равномерного покрытия стенок сосуда веществом. Вероятно, это связано с тем, что при испарении метанольного раствора дексаметазон не образует равномерную пленку на стенках. Молекулы дексаметазона предпочтительно образуют агрегаты,

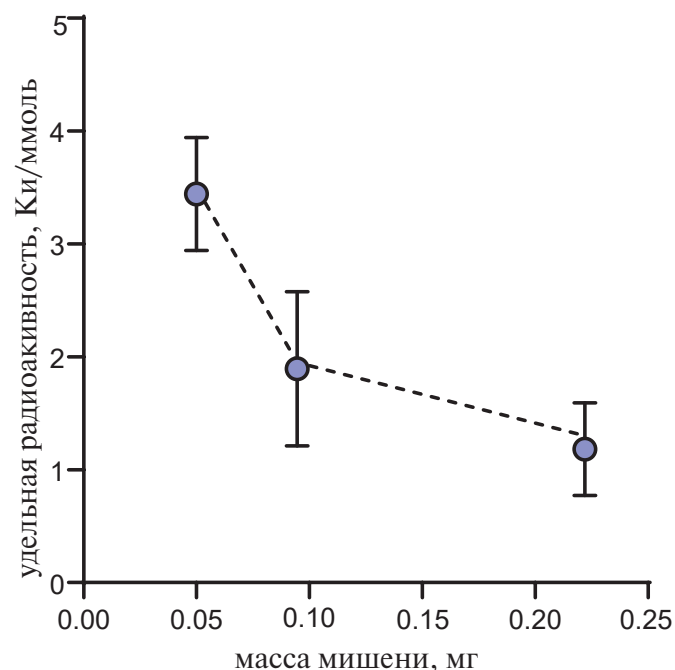


Рис. 1. Зависимость удельной радиоактивности [³H]дексаметазона от массы препарата, наносимого на стенки реакционного сосуда из метанольного раствора.

которые заполняют «ложбины» стенок шероховатого стекла, и в результате снижается доступность дексаметазона атомам трития. Аналогичный эффект наблюдали ранее при получении меченого тритием ванкомицина [25]. К тому же в экспериментах *in vitro* было показано, что у $[^3\text{H}]$ дексаметазона наблюдалась повышенная склонность к неспецифическому связыванию с клетками, а также наблюдалась адсорбция на стенках пробирок. Поэтому на следующем этапе работы использовали дексаметазон фосфат, хотя ранее на примере пантотеновой и фосфопантотеновой кислот было показано, что введение в состав молекулы фосфатной группы затрудняет изотопный обмен по связям C–H [26].

Дексаметазон фосфат хорошо растворим в воде, и мишень для введения трития готовили лиофилизацией водного раствора, нанесенного на гладкие стенки реакционного сосуда. Хотя в этом случае уже визуально наблюдалось неравномерное покрытие стенок веществом, однако доступность молекул дексаметазона фосфата атомам трития была выше, а вещество лучше смывалось со стенок после проведения реакции. Для мишени массой 40 мкг зависимость удельной радиоактивности $[^3\text{H}]$ дексаметазона фосфата от температуры атомизатора показана на рис. 2. При изменении температуры от 1900 до 1750 К удельная радиоактивность очищенного препарата увеличивалась от 7.7 до 11.6 Ки/ммоль. Такая удельная радиоактивность оказалась приемлемой для проведения экспериментов с клетками.

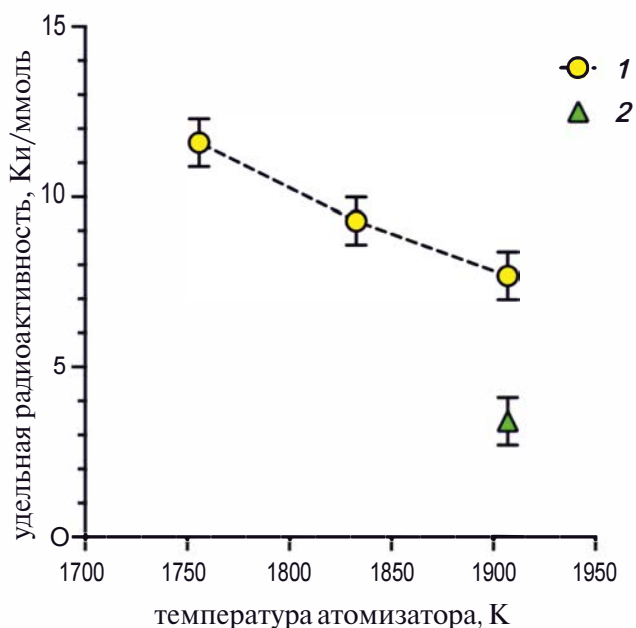


Рис. 2. Зависимость удельной радиоактивности $[^3\text{H}]$ дексаметазона фосфата от температуры атомизатора при нанесении вещества на гладкие стенки лиофилизацией водного раствора (1) и испарением метанольного раствора, нанесенного на шероховатые стенки реакционного сосуда (2).

Проведение предварительной валидации методики для выбора оптимальных условий проведения экспериментов является необходимым условием апробации метода. С учетом литературных данных о применении радиолигандного метода для определения аффинности соединений различной химической природы к ГР [27, 28] метод был оптимизирован в нескольких сериях экспериментов.

При проведении экспериментов по возможности использования полученного меченого препарата дексаметазона фосфата на первом этапе определили оптимальное время инкубации, обеспечивающее значимое увеличение уровня сигнала, а также концентрацию меченого соединения, позволяющую надежно выявить влияние немеченых лигандов на конкурентное связывание с рецептором.

С увеличением времени инкубации связывание возрастало, в интервале 60–90 мин наблюдался максимальный уровень, а затем происходило снижение примерно на 20% (рис. 3). На основании полученных данных выбрали 90 мин в качестве оптимального времени инкубации.

Для определения оптимальной концентрации меченого препарата провели инкубацию клеток с $[^3\text{H}]$ дексаметазоном в диапазоне концентраций 0.5–2.0 мкмоль/л без добавок и в присутствии 10 и 50 мкмоль/л немеченого дексаметазона фосфата. Было показано, что дексаметазон фосфат проявляет конкуренцию по отношению к меченому лиганду при всех исследуемых концентрациях (рис. 4). Также показано, что эффект вытеснения метки лигандом повышается с увеличением концентрации лиганда и снижением количества с $[^3\text{H}]$ дексаметазона. При этом наиболее сильный эффект ингибирования наблюдался при добавлении 0.5 мкмоль/л меченого дексаметазона (уровень сигнала падает до

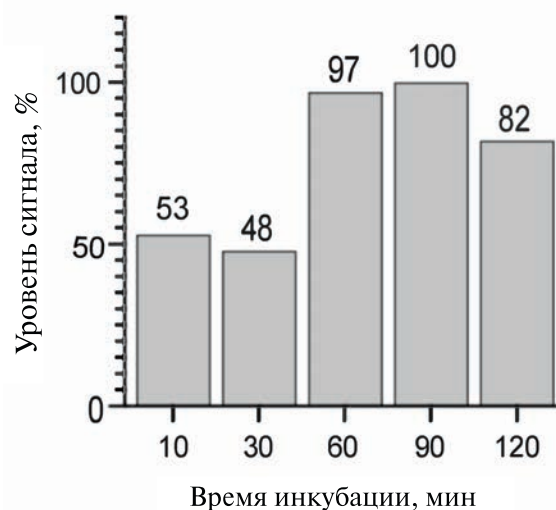


Рис. 3. Зависимость уровня сигнала (% от максимального) от времени инкубации с $[^3\text{H}]$ дексаметазоном.

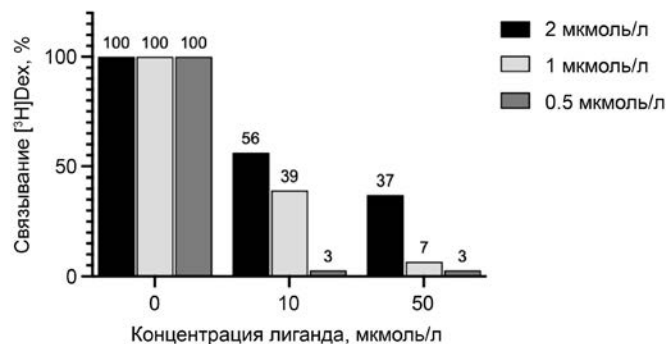


Рис. 4. Изменение доли связанного с ГР $[^3\text{H}]$ дексаметазона при его концентрации 0,5, 1 и 2 мкмоль/л и в разном количестве немеченого дексаметазона фосфата. Время инкубации 90 мин.

3% при концентрации немеченого дексаметазона 10 и 50 мкмоль/л). При замене $[^3\text{H}]$ дексаметазона на $[^3\text{H}]$ дексаметазон фосфат наблюдалась аналогичная зависимость. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали $[^3\text{H}]$ дексаметазон фосфат при концентрации 0,5 мкмоль/л.

Таким образом, было показано, что при концентрации 0,5 мкМ $[^3\text{H}]$ дексаметазона в пробе полное ингибирование наблюдается на менее токсичных для выбранной клеточной модели концентрациях. Дальнейшую оценку динамики конкурентного ингибирования связывания $[^3\text{H}]$ дексаметазона с рецептором исследовали в диапазоне концентраций от 0 до 10 мкМ.

Для сравнительного анализа вытеснения $[^3\text{H}]$ дексаметазона фосфата двумя лигандами ГР — немеченым дексаметазоном фосфатом и нестероидным СГРА CpdA — клетки инкубировали с $[^3\text{H}]$ дексаметазоном фосфатом в присутствии широкого диапазона концентраций дексаметазона фосфата или CpdA. Результаты анализа конкурентного ингибирования связывания $[^3\text{H}]$ дексаметазона с ГР исследуемыми лигандами представлены на рис. 5. Оба лиганда (дексаметазон и CpdA) в концентрациях 1, 3 и 10 мкмоль/л ингибируют связывание $[^3\text{H}]$ дексаметазона с ГР в клеточной системе. Конкуренция обоих лигандов за сайты связывания в ГР носит дозозависимый характер. Сравнение конкурентных свойств дексаметазона фосфата и CpdA показало, что при всех исследованных концентрациях (1, 3 и 10 мкмоль/л) дексаметазон ингибирует связывание $[^3\text{H}]$ дексаметазона сильнее, чем CpdA.

Лигандные свойства CpdA в отношении ГР ранее были показаны в работах [27] и [28]. Мы также подтвердили факт связывания CpdA с ГР в клетках лейкозов. Полученные в нашей работе данные согласуются с тем, что CpdA обладает более низкой аффинностью к ГР, так как CpdA в активном центре рецептора образует 3 водородных связи в отличие от дексаметазона, имеющего сродство к 5 аминокислотным остаткам [28].

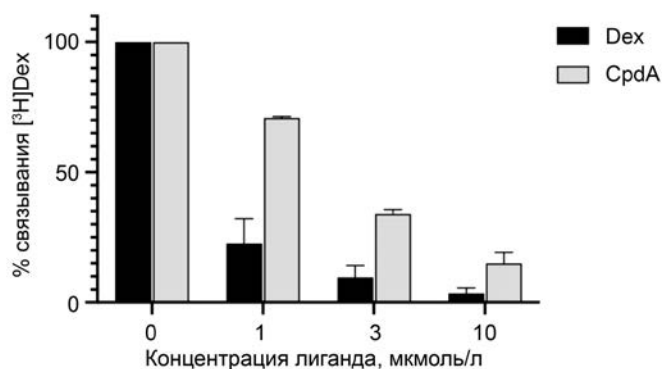


Рис. 5. Зависимость доли ГР-связанного $[^3\text{H}]$ дексаметазона фосфата (0,5 мкмоль/л) с ГР в присутствии немеченого дексаметазона фосфата или CpdA. Время инкубации 90 мин. Данные представлены в % от уровня сигнала в пробах с $[^3\text{H}]$ дексаметазоном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В методе термической активации трития для получения максимальной радиоактивности меченого соединения критическим параметром при использовании небольших навесок вещества является равномерное покрытие стенок реакционного сосуда. В данной работе показано, что для дексаметазона, мишень которого получают испарением летучего растворителя, межмолекулярные взаимодействия предпочтительны по сравнению с взаимодействиями с материалом стенок сосуда, и при маленьких массах препарата покрытие становилось неравномерным. Увеличение площади стенок с помощью механической обработки абразивами не улучшало результат, так как агрегаты молекул дексаметазона заполняли углубления, что снижало их доступность атомам трития. В результате удельная активность $[^3\text{H}]$ дексаметазона не превысила 3,5 Ки/ммоль. Использование водорастворимого дексаметазона фосфата с подготовкой мишени лиофилизацией водного раствора в реакционном сосуде с гладкими стенками позволило получить $[^3\text{H}]$ дексаметазон фосфат с удельной активностью 11,6 Ки/ммоль, несмотря на снижение эффективности изотопного обмена по связям C—H за счет введения фосфатной группы.

Разработан метод определения относительной аффинности потенциальных лигандов к ГР по ингибированию связывания $[^3\text{H}]$ дексаметазона фосфата, который близок по точности и воспроизводимости к аналогичным методам, описанным в литературе [27, 28]. Кроме того, эксперименты, проведенные в клеточной системе, подтверждают, что полученный препарат $[^3\text{H}]$ дексаметазона фосфата пригоден для применения в радиолигандном методе определения аффинности к ГР не только стероидных аналогов природных ГК, но и малых молекул нестероидной структуры. Тритиевая метка в молекуле дексаметазона не изменяет его биологические свойства. Препарат проникает в клетки и связывается с рецептором,

а также дозозависимо вытесняется конкурентноспособными лигандами стероидной и нестероидной природы. Необходимо отметить, что полученные данные о разнице в силе конкурентного ингибирования связывания меченого дексаметазона фосфата в присутствии немеченого дексаметазона фосфата и CpdA демонстрируют меньшее сродство CpdA к рецептору, что согласуется с литературными данными и свидетельствуют о том, что разработанная нами клеточная система дает адекватные результаты.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГК — глюкокортикоид

ГР — рецептор глюкокортикоидов

СГРА — селективные глюкокортикоид-рецепторные агонисты

CpdA — Compound A (хлорид (4-ацетоксифенил)-2-хлор-N-метилэтиламмония)

Dex — дексаметазон

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-15-00321).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы утверждают об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Atzrodt J., Derdau V., Kerr W.J., Reid M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. P. 1758–1784.
- Kopf S., Bourriquen F., Li W., Neumann H., Junge K., Beller M. // *Chem. Rev.* 2022. Vol. 122. P. 6634–6718.
- Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2022. Т. 64. № 4. С. 303–349.
- Бадун Г.А., Чернышева М.Г. // *Радиохимия.* 2023. Т. 65. № 2. С. 158–171.
- Kadmiel M., Cidrowski J.A. // *Trends Pharmacol. Sci.* 2013. Vol. 34. N 9. P. 518–530.
- Ramamoorthy S., Cidrowski J.A. // *Rheum. Dis. Clin. N. Am.* 2016. Vol. 42. N 1. P. 15–31.
- Lesovaya E., Yemelyanov A., Swart A.C., Swart P., Haegeman G., Budunova I. // *Oncotarget.* 2015. Vol. 6. N 31. P. 30730–30744.
- De Bosscher K., Haegeman G., Elewaut D. // *Curr. Opin. Pharmacol.* 2010. Vol. 10. N 4. P. 497–504.
- De Bosscher K., Beck I.M., Ratman D., Berghe W.V., Libert C. // *Trends Pharmacol. Sci.* 2016. Vol. 37. N 1. P. 4–16.
- Lesovaya E.A., Chudakova D., Baida G., Zhidkova E.M., Kirsanov K.I., Yakubovskaya M.G., Budunova I.V. // *Oncotarget.* 2022. Vol. 13. P. 408–424.
- De Bosscher K. // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 2010. Vol. 120. N 2–3. P. 96–104.
- Lesovaya E.A., Kirsanov K.I., Popa A., Belitsky G.A., Yakubovskaya M.G., Gordon L.I., Rosen S.T., Budunova I.V. // *Cell Cycle.* 2013. Vol. 12. N 1. P. 133–144.
- Edvinsson Å., Hoyer A., Hansson M., Kallak T.K., Sundström-Poromaa I., Skalkidou A., Lager S. // *Ups. J. Med. Sci.* 2020. Vol. 125. N 1. P. 30–36.
- Lesovaya E.A., Yemelyanov A.Yu., Kirsanov K.I., Yakubovskaya M.G., Budunova I.V. // *Biochem. Mosc.* 2011. Vol. 76. N 11. P. 1242–1252.
- Souffriau J., Eggermont M., Van Ryckeghe, S., Van Looveren K., Van Wyngene L., Van Hamme E., Vuylsteke M., Beyaert R., De Bosscher K., Libert C. // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. N 1. ID 12894.
- Nishi M., Ogawa H., Ito T., Matsuda K.-I., Kawata M. // *Mol. Endocrinol.* 2001. Vol. 15. N 7. P. 1077–1092.
- Chen T., Xie W., Agler M., Banks M. // *Assay Drug Dev. Technol.* 2003. Vol. 1. N 6. P. 835–842.
- Seo J.H., Jin M.H., Chang Y.H. // *BMC Complement. Med. Ther.* 2020. Vol. 20. N 1. ID 176.
- Miner J.N., Tyree C., Hu J., Berger E., Marschke K., Nakane M., Coghlan M.J., Clemm D., Lane B., Rosen J. // *Mol. Endocrinol.* Vol. 17. N 1. P. 117–127.
- West D. C., Kocherginsky M., Tonsing-Carter E. Y., Dolcen D. N., Hosfield D. J., Lastra R. R., Sinnwell J.P., Thompson K.J., Bowie K.R., Harkless R.V., Skor M.N., Pierce C.F., Styke S.C., Kim C.R., de Wet L., Greene G.L., Boughey J.C., Goetz M.P., Kalari K.R., Wang L., Fleming G.F., Györfy B., Conzen, S. D. // *Clin. Cancer Res.* 2018. Vol. 24. N 14. P. 3433–3446.
- He X., Zhao W., Yao L., Sun P., Cheng G., Liu Y., Yu Y., Liu Y., Wang T., Zhang Q., Qin L., Zhang Q. // *Phytomedicine.* 2023. Vol. 119. ID 154953.
- Bain D.L., Yang Q., Connaghan K.D., Robblee J.P., Miura M.T., Degala G.D., Lambert J.R., Maluf N.K. // *J. Mol. Biol.* Vol. 2012. Vol. 422. N 1. P. 18–32.
- Bledsoe R.K., Montana V.G., Stanley T.B., Delves C.J., Apolito C.J., McKee D.D., Consler T.G., Parks D.J., Stewart E.L., Willson T.M., Lambert M.H., Moore J.T., Pearce K.H., Xu H.E. // *Cell.* 2002. Vol. 110. N 1. P. 93–105.
- Maguire J.J., Kuc R.E., Davenport A.P. // *Meth. Mol. Biol.* 2012. Vol. 897. P. 31–77.
- Шэнь Т., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. // *Радиохимия.* 2023. Т. 65. № 6. С. 575–583.
- Бадун Г.А., Мясников И.Ю., Казаков А.Г., Федорова Н.В., Чернышева М.Г. // *Радиохимия.* 2019. Т. 61. № 2. С. 168–173.
- De Bosscher K., Berghe W.V., Beck I.M., Van Molle W., Hennuyer N., Hapgood J., Libert C., Staels B., Louw A., Haegeman G. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2005. Vol. 102. N 44. P. 15827–15832.
- Yemelyanov A., Czornog J., Gera L., Joshi S., Chatterton R.T., Budunova I. // *Cancer Res.* 2008. Vol. 68. N 12. P. 4763–4773.

Preparation of Tritium Labeled Dexamethasone Phosphate and Its Application to Assess the Affinity of Ligands to Glucocorticoid Receptors

G. A. Badun^{a*}, E. M. Zhidkova^b, M. G. Chernysheva^a, A. D. Enikeev^b,
M. G. Yakubovskaya^{b,c}, and E. A. Lesovaya^{b,c,d}

^a*Faculty of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

^b*Blokhin Russian Cancer Research Center, Ministry of Health of Russia, 115478 Russia*

^c*Friendship University of Russia, Moscow, 117198 Russia*

^d*Pavlov Ryazan State Medical University, Ministry of Health of Russia, Ryazan, 390026 Russia*

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

Received May 20, 2024; revised July 1, 2024; accepted July 2, 2024

The possibility of introducing tritium using the thermal activation method into dexamethasone and dexamethasone phosphate has been shown. Labeled compounds have been successfully used to assess the affinity of ligands to glucocorticoid receptors.

Keywords: tritium, radioligand binding assay, glucocorticoid, glucocorticoid receptor, selective glucocorticoid receptor agonists

УДК 621.436

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ДОБАВЛЕНИЕМ ТОЛУОЛА

© 2024 г. Л. Ю. Джаббаров^{а*}, И. И. Мустафаев^б, А. С. Мирзаева^а, Н. А. Ибадов^а^аИнститут радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана, AZ1143, Баку, ул. Ф. Агаева, д. 9^бАзербайджанский университет архитектуры и строительства, AZ1143, г. Баку, ул. Ф. Агаева, д. 9

*e-mail: clala@mail.ru

Получена 22.05.2024, после доработки 09.07.2024, принята к публикации 10.07.2024

Исследована радиолитическая устойчивость дизельного топлива (ДТ) с добавлением различных количеств толуола. Эксперименты проводили достаточно длительное время для изучения процессов постполимеризации. Кинетику процессов при облучении чистого ДТ изучали при температуре $T = 20^\circ\text{C}$, мощности дозы $P = 0.07$ Гр/с в интервалах поглощенных доз $D = 15\text{--}150$ кГр, а смесь толуола с ДТ облучали в пределах поглощенных доз $D = 24\text{--}90$ кГр при концентрации толуола 1, 3 и 5 об%. Проведен газохромато-масс-спектрометрический (ГХ/МС) анализ, определены плотности, вязкости и иодные числа ДТ до и после облучения при различных поглощенных дозах. Кинетика постполимеризационных процессов после окончания облучения показывает, что скорость процесса и его доля в общей полимеризации зависят от времени облучения, плотности исходной смеси и дозы. Путем добавления присадок (антирадов) можно подобрать состав дизельного топлива, который будет лучше противостоять радиационному воздействию. Необходимо найти оптимальную концентрацию толуола в составе дизельного топлива, при которой вязкость и плотность не изменятся с увеличением поглощенной дозы.

Ключевые слова: дизельное топливо, толуол, γ -излучение, газохромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС)**DOI:** 10.31857/S0033831124040109

ВВЕДЕНИЕ

Применение органических материалов (полимеров, смазок, топлив, теплоносителей) в условиях эксплуатации, при которых они подвергаются воздействию ионизирующих излучений, в условиях работы атомных реакторов, ускорителей электронов, в условиях космического пространства расширяется с каждым годом. Изучение воздействия облучения на органические топлива и установление связи между требованиями к составу топлива и его радиационной стойкостью представляют практический интерес. При действии ионизирующего излучения на органические вещества происходят сложные радиационно-химические превращения. Поэтому кроме известных физических и химических характеристик органических топлив и смазок необходимо учитывать их способность работать в условиях облучения, т.е. их радиационную стойкость. Современные топлива должны удовлетворять требованиям, обеспечивающих экономичную и надежную работу двигателя: иметь хорошую испаряемость, позволяющую получить однородную топливо-воздушную смесь оптимального состава при любых температурах, иметь групповой углеводородный состав, обеспечивающий

устойчивый, бездетонационный процесс сгорания на всех режимах работы двигателя, даже в условиях радиационного излучения. Дизельные топлива (ДТ) в современной структуре потребления нефтепродуктов стоят на первом месте. Лучшим ДТ считается моторное топливо с температурой кипения $230\text{--}350^\circ\text{C}$, состоящее из 60% керосиновых фракций, выкипающих до 300°C , и 40% более тяжелых — соляровых фракций, выкипающих в интервале $290\text{--}350^\circ\text{C}$. ДТ состоят из смеси нормальных алканов, изоалканов, циклоалканов и небольшого количества ароматических углеводородов. К важнейшим эксплуатационным характеристикам ДТ относятся плотность, вязкость, химическая стабильность, коррозионная активность, температура вспышки, устойчивость к нагарообразованию, содержание серы. ДТ должны обладать хорошими распыливаемостью, смесеобразованием, испарением и прокачиваемостью, быстрым самовоспламенением, полностью сгорать без дымления. Они не должны вызывать повышенного нагара и лакообразования на клапанах и поршнях, закоксовывания распылителя, заклинивания иглы распылителя, коррозии резервуаров, баков, деталей двигателя. Увеличение стабильности достигается за счет введения присадок. ДТ оцениваются по температуре их

воспламенения и характеризуются цетановым числом. По показателю температуры воспламенения определяется степень безопасности использования ДТ. От плотности ДТ зависит, насколько эффективной будет подача горючего по каналам топливной системы, его фильтрация и распыление в форсунках. Вязкость влияет на качество распыления топлива и смесеобразования, прокачиваемость, работу топливного насоса, износ плунжерных пар насоса высокого давления, для которого ДТ одновременно служит смазочным материалом, полноту сгорания и расход топлива, состав отработавших газов. Из-за большой вязкости могут возникнуть перебои в подаче топлива к насосу вследствие большого сопротивления при протекании его по топливоподающей системе. Чем меньше вязкость, тем тоньше распыление топлива, меньше диаметр образующихся капель, лучше испаряемость. При введении в ДТ эффективных антиокислительных, антикоррозионных, моющих, нейтрализующих присадок в значительной мере предотвращается вредное влияние сернистых соединений топлив, увеличиваются ресурсы работы двигателя, снижается расход топлива, износ механизмов и нагароотложение. Горючие и смазочные материалы, предназначенные для использования в условиях облучения, должны быть достаточно устойчивы к радиации. Процессы постполимеризации могут вызвать серьезные проблемы в дизельных генераторах и в двигателях самолетов, используемых в аварийных ситуациях под воздействием ионизирующего излучения. Повысить стабильность дизтоплива к действию гамма-излучений возможно за счет введения в состав ДТ в незначительном количестве ароматических соединений (антирадов), повышающих их радиационную стойкость. Наиболее распространенными антирадами являются ароматические соединения: бензол, толуол, фенилендиамин, фенилнафтиламин, дифениленсульфид, бензохиноны, нафтохиноны, фенилхинонимин и др. Содержание ароматических антирадов в материале составляет обычно 0.1–10 мас%. В смеси с углеводородами такого строения антирады защищают последние от действия радиации. Ароматические углеводороды стабильны при высокой температуре и достаточно устойчивы к радиолизу, поэтому они были подробно изучены с целью определения возможности их использования в качестве антирадов в условиях действия излучения. Опубликованы работы, посвященные воздействию радиационного излучения на моторные топлива, углеводородные смеси, смазки и масла [1–19], которые позволяют установить закономерности гамма-радиолиза органических топлив и смазок. В работах [1–8] проведенные исследования показали, что в пределах поглощенных доз 15–150 кГр в ДТ протекают химические процессы, приводящие к ухудшению технических характеристик топлива — плотности, вязкости, иодных чисел, цетановых чисел, температуры вспышки и воспламенения. Под действием облучения

происходит одновременно структурирование органических материалов, т.е. сшивание линейных молекул, ведущая к увеличению молекулярного веса, а также их расщепление. При хранении таких топлив значительно увеличивается содержание в них фактических смол и образуется осадок. В работах [9–11] влияние мощности дозы и поглощенной дозы на физико-химические характеристики ДТ при постоянном времени (1,3 ч) показало, что цетановое число увеличилось после воздействия поглощенных доз 3, 6 и 15 кГр (при мощности дозы 2.27, 4.5 и 11.15 кГр/ч соответственно), но снизилось при 10 кГр (7.5 кГр/ч). Эти результаты можно объяснить разрывом и образованием связей в результате воздействия высоких энергетических доз. Происходит превращение некоторых разветвленных, циклических и ароматических соединений в линейные цепные углеводороды. Такие соединения оказывают негативное влияние на цетановое число ДТ. Отрицательные результаты (10 кГр; 7.5 кГр/ч) можно связать с образованием фрагментов и соответствующим образованием изомеров, которые наблюдались в виде разветвленных, циклических и ароматических соединений [9–11, 15, 16]. Цетановое число (ЦЧ) — это показатель производительности или качества ДТ. Чем выше ЦЧ, тем лучше сгорает топливо в двигателе транспортного средства. Однако ЦЧ измеряет задержку времени воспламенения топлива. Это то, как минимизирована задержка между моментом впрыска топлива в камеру и началом сгорания [14, 17]. В работах [18, 19] исследовано влияние излучения на изомерный состав бензиновой фракции. Изомеризация парафинов увеличилась в присутствии добавок битума. При этом для модифицирования бензина требовались малые добавки битума. Авторы связывают наблюдаемое явление с переносом избыточной энергии на ароматические молекулы.

В настоящей работе изучены изменения физико-химических и эксплуатационных свойств ДТ с незначительным добавлением толуола под действием ионизирующего излучения ^{60}Co . Мы использовали различные концентрации толуола. Способность компонентов топлива сохранять свой химический состав в условиях эксплуатации при изменении температуры, радиационном воздействии имеет важное практическое значение. Для нефтяного топлива этот вопрос не изучался. В то же время исследование этого вопроса имеет большое практическое значение.

МЕТОДОЛОГИЯ

Образцы дизельного топлива (ДТ), помещенные в ампулы и запаенные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике ^{60}Co типа МРХ γ -30. Средняя энергия гамма-квантов излучения ^{60}Co составляет 1.25 МэВ. Дозиметрию проводили двумя независимыми методами — этиленовым дозиметром и комбинацией цилиндра Фарадея с калориметром. Мощность дозы γ -излучения

определяли этиленовым и ферросульфатным дозиметрами, результаты которых согласуются в пределах 12–15%. Кинетику процессов чистого ДТ изучали при комнатной температуре при мощности дозы $P = 0.07$ Гр/с в интервале поглощенных доз $D = 15–150$ кГр в вакууме с целью прослеживания кинетики протекающих процессов. Кинетику процессов дизтоплива с добавкой толуола изучали при температуре $T = 20^\circ\text{C}$, мощности дозы $P = 0.07$ Гр/с в интервале поглощенных доз $D = 24–90$ кГр в вакууме при концентрации толуола 1, 3, 5 об%. Вязкость определяли на вискозиметрах типа ВПЖ-2 по ГОСТ 33–66. Иодные числа определяли на спектрометре Bruker MPA, плотности измеряли пикнометром по ГОСТ 3900–85. Хроматомасс-спектры анализировали на АГТ ГХ/МС Gerstel. Температуру вспышки топлива определяли по ГОСТ 6356–52 в закрытом тигле до и после облучения. Температуру воспламенения в закрытом тигле определяли по ГОСТ 305–82. Температуру воспламенения топлив до и после облучения определяли по Кливленду (CLA 5). Автоматический анализатор в открытом тигле по Кливленду (Cleveland Open-Cup, СОС) измеряет и описывает свойства образца при нагреве и наличии источника пламени в контролируемых условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние гамма-излучения на характеристики исходного ДТ сразу и через 4 месяца после гамма-облучения показано на рис. 1.

Стабильность ДТ определяется содержанием в них нестабильных продуктов, оцениваемых величиной иодного числа и фактических смол. Для всех светлых топлив иодное число является показателем наличия в них олефиновых и особенно диолефиновых углеводородов, характеризующих химическую нестабильность топлив. Под действием температуры, радиации, света непредельные углеводороды быстро окисляются и полимеризуются. Эти процессы еще долго развиваются после прекращения облучения, и это приводит к изменению состава топлива. В условиях наших экспериментов иодные числа ДТ уменьшаются, что объясняется процессами полимеризации. Как видно из рис. 1, с увеличением поглощенной дозы вязкость и плотность топлив увеличиваются. Важнейшим свойством ДТ является его воспламеняемость, определяющая пусковые свойства двигателя, жесткость рабочего двигателя, расход топлива, токсичность и дымность отработанных газов. Основным показателем воспламенения топлива в условиях камеры сгорания дизеля – ЦЧ – значительно влияет на эмиссию продуктов неполного сгорания топлива и дымности. При высокой воспламеняемости ДТ наблюдаются выбросы черного дыма. ЦЧ предопределяется содержанием в топливе ароматических углеводородов. Качество зажигания определяется путем измерения задержки воспламенения, которая представляет собой период между моментом впрыска и началом воспламенения топлива. Топливо с высоким ЦЧ имеет короткий период задержки воспламенения и начинает воспламеняться вскоре после впрыскивания в двигатель. Качество воспламенения ДТ

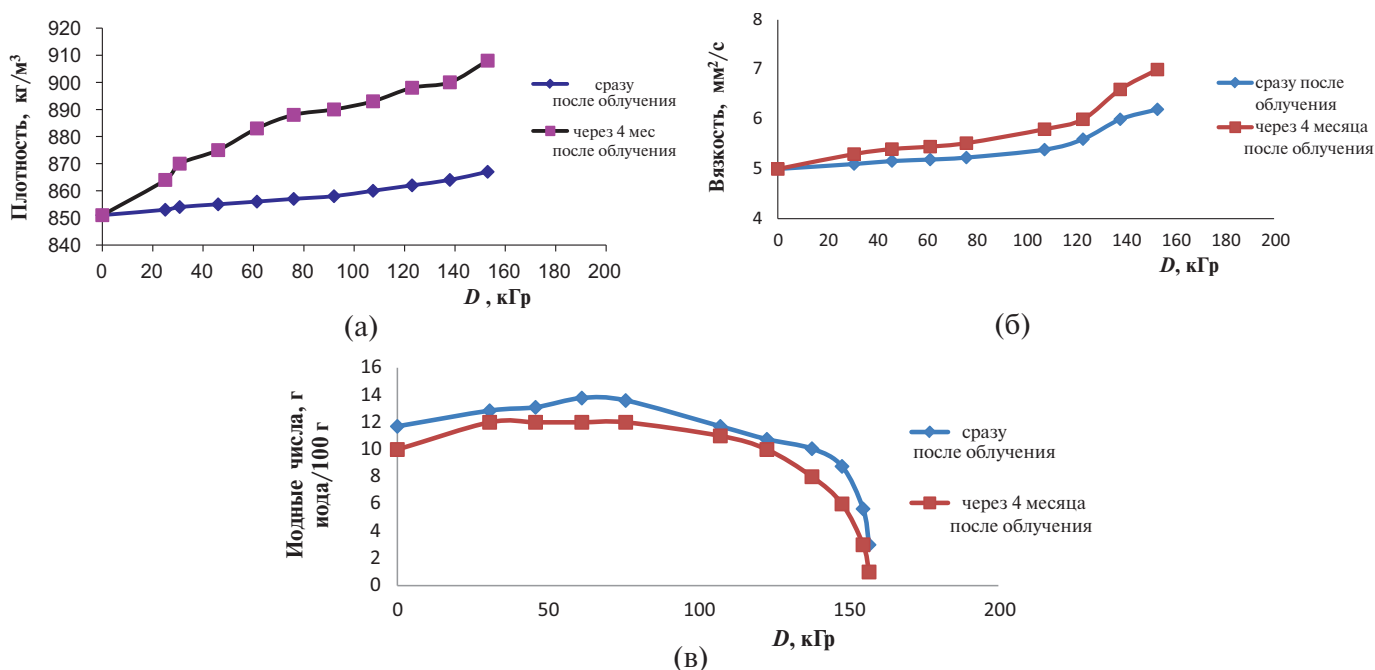


Рис. 1. Изменения плотности (а), вязкости (б) и иодных чисел (в) ДТ сразу после облучения и через 4 месяца спустя после облучения при различных поглощенных дозах. $T = 20^\circ\text{C}$, $P = 0.07$ Гр/с.

зависит от его молекулярного состава. Некоторые из более простых молекулярных компонентов, такие как *n*-парафины, могут воспламеняться в дизельном двигателе относительно легко, но ароматические углеводороды имеют более стабильную кольцевую структуру и поэтому требуют более высокой температуры и давления для воспламенения. В табл. 1 приведены характеристики ДТ после гамма-облучения.

Необходимо защитить топлива и смазочные материалы от излучения, а в тех случаях, когда это неосуществимо, модифицировать имеющиеся с адекватной радиационной стойкостью. Для увеличения радиационной стойкости ДТ мы добавили толуол в малых концентрациях в качестве антирада. Влияние гамма-излучения на плотность и вязкость толуольно-дизельной смеси при различных концентрациях сразу после гамма-облучения показано на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что при добавлении 1 об% толуола вязкость и плотность повышаются незначительно.

На рис. 4 представлены результаты хроматографического анализа на аппарате GC/MS HS SIM состава смеси дизтопливо–толуол при концентрации толуола 1%.

Пострадиационные изменения компонентов ДТ представлены в табл. 2–4 и на рис. 5. Спустя 2 месяца после облучения концентрация нафталина в ДТ

Таблица 1. Изменение некоторых характеристик дизельного топлива при гамма-облучении при комнатной температуре. $D = 0.64$ кГр

ДТ	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Температура воспламенения в закрытом тигле, °С
Исходное ДТ	40	114
Облученное ДТ	47	144

увеличивается в 18 раз, бензола — в 2 раза. Эти результаты можно объяснить разрывом и образованием связей в результате воздействия облучения.

ОБСУЖДЕНИЕ

О термической стабильности топлива судят по накоплению в топливе растворимых продуктов жидкофазного окисления его компонентов и полимеров, выпадающих из раствора. Совокупность процессов, происходящих под действием облучения, способствует изменению физико-химических и эксплуатационных свойств топлив. При выборе топлив и смазок для использования в условиях облучения необходимо применять топлива и смазки с адекватной радиационной стойкостью. От реакционной способности компонентов зависят стабильность топлива, поведение

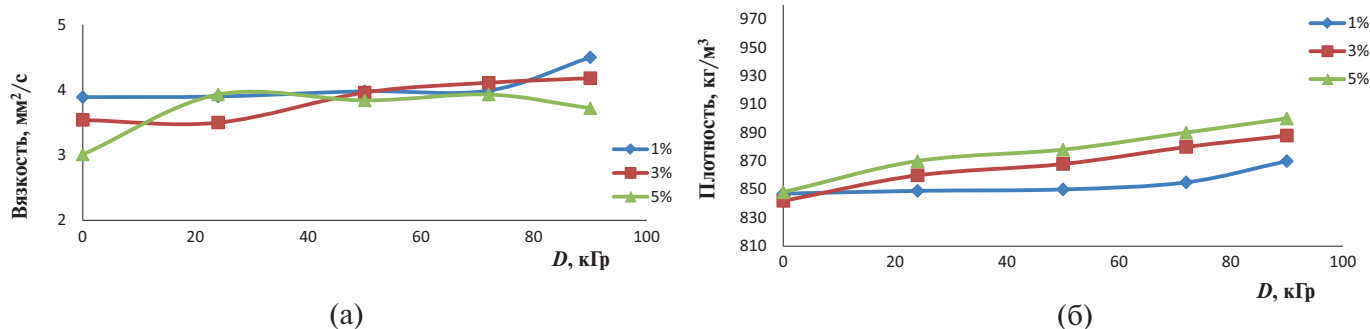


Рис. 2. Влияние гамма-облучения на плотность и вязкость толуольно-дизельной смеси при различных концентрациях сразу после гамма-облучения. $T = 20^\circ\text{C}$, $P = 0.07$ Гр/с.

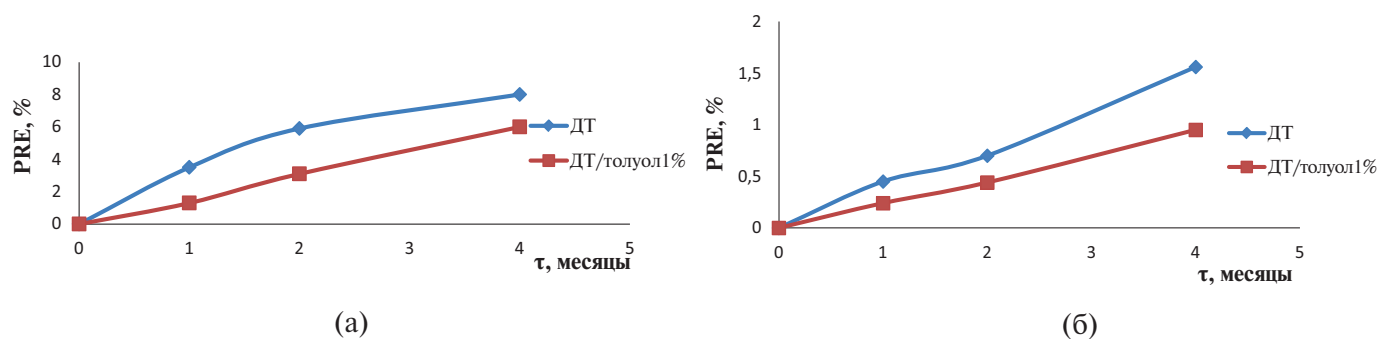


Рис. 3. Временная (месяцы) зависимость пострадиационного эффекта (а – вязкость, б – плотность) ДТ и смеси с 1% толуола. $D = 72$ кГр.

при длительном хранении, огневые качества в камере сгорания. Цепной радикальный характер окисления является причиной высокой чувствительности этих реакций к различным процессам и ингибиторам. Стабильность топлив при высоких температурах оценивается по лако- и нагарообразующей способности топлива при контакте с горячими поверхностями. Эти отложения у нагретых поверхностей выгорают с недостаточной скоростью, в результате накопления лаков и нагаров вызывают нарушение теплового режима двигателя, так как они характеризуются малой теплопроводностью. При накоплении

растворимых кислородных соединений в ДТ повышается их эмульгирующая способность с водой и возрастает температура кристаллизации. Радиационная стойкость аренов обусловлена относительно низкой энергией их первых уровней возбуждения. Вследствие значительной устойчивости кольца разрыв связей С–С уменьшен и стабильные продукты радиолитического разложения представлены главным образом H_2 и полимерами. Некоторая часть энергии, поглощенной алифатической частью молекулы, может быть перенесена на ароматическую часть. Эта энергия будет локализована на ароматической группе, разложение

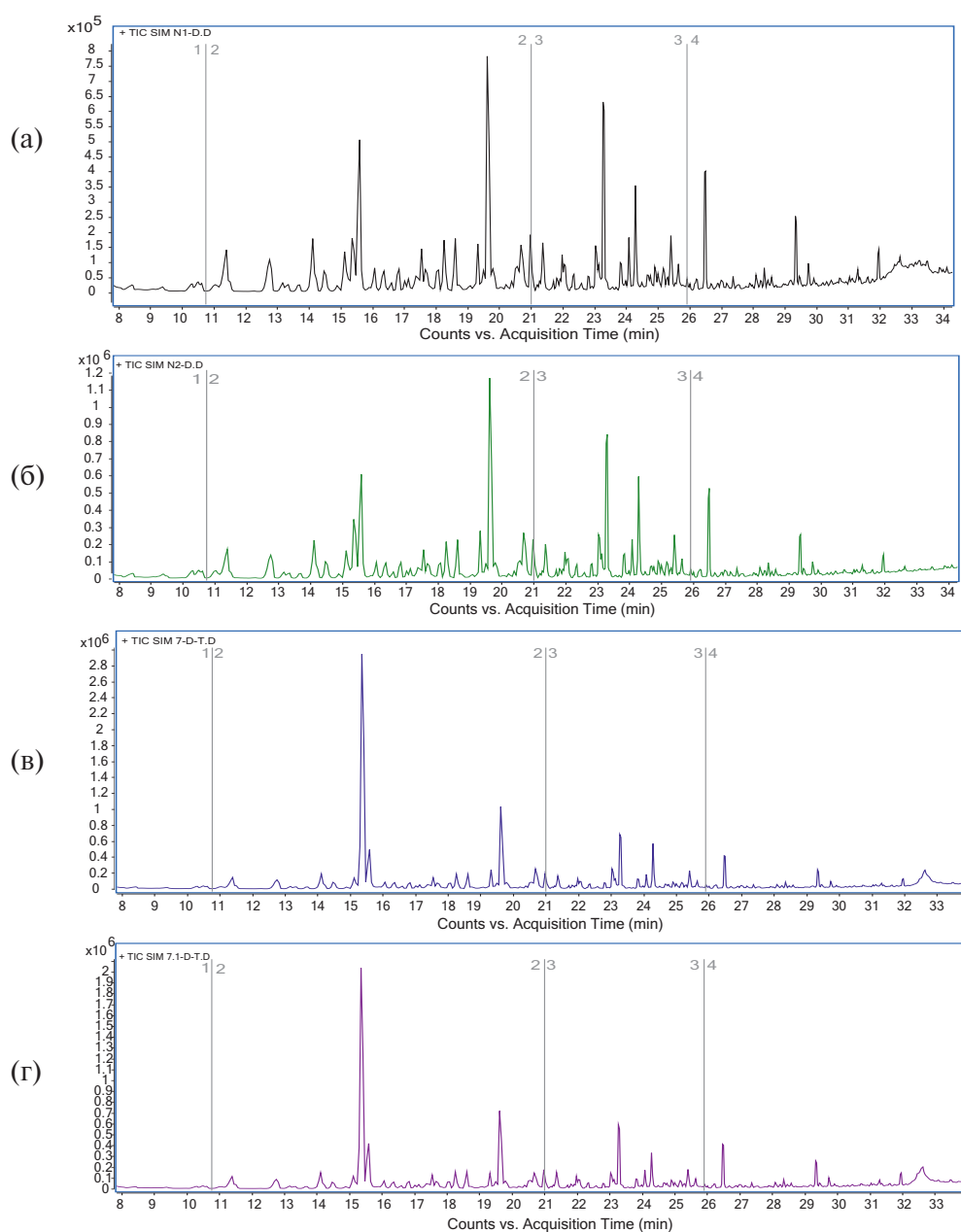


Рис. 4. Хроматограммы смеси дизтопливо–толуол при концентрации толуола 1%: а – N_1 -Rad₀, исходное дизтопливо; б – N_2 -Rad, облученное дизтопливо; в – N_3 7.1-Rad₀ – необлученное дизтопливо с толуолом; г – N_4 7.1-Rad – облученное дизтопливо с 1% толуола.

Таблица 2. Результаты хроматографического анализа состава смеси ДТ – толуол при концентрации толуола 1%

Формула	Компонент	N ₁ -Rad ₀ , исходное ДТ	N ₂ -Rad, облученное ДТ (200 ч)	N ₃ (7.1-Rad ₀), необлученное ДТ с толуолом	N ₄ (7.1-Rad), облученное ДТ с 1% толуола (288 ч)	N ₁ -Rad ₀ , исходное ДТ	N ₂ -Rad, облученное ДТ (200 ч)	N ₃ (7.1-Rad ₀), необлученное ДТ с толуолом	N ₄ (7.1-Rad), облученное ДТ с 1% толуола (288 ч)
		мг/л				%			
C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -Гексан	125	175	183	111	0.013	0.017	0.018	0.011
C ₆ H ₆	Бензол	86	261	97	56	0.009	0.026	0.010	0.006
C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -Гептан	2218	2663	1948	1453	0.222	0.266	0.195	0.145
C ₇ H ₈	Толуол	777	1475	12264	7990	0.078	0.147	1.226	0.799
C ₈ H ₁₈	<i>n</i> -Октан	6306	7146	5050	4318	0.631	0.715	0.505	0.432
C ₈ H ₁₀	Этил-бензол	445	795	602	319	0.045	0.080	0.060	0.032
C ₈ H ₁₀	<i>m</i> + <i>n</i> -Ксилол	1678	3007	2291	1219	0.168	0.301	0.229	0.122
C ₉ H ₂₀	<i>n</i> -Нонан	9396	10357	7621	6936	0.940	1.036	0.762	0.694
C ₈ H ₁₀	<i>o</i> -Ксилол	647	1194	947	509	0.065	0.119	0.095	0.051
C ₈ H ₈	Стирол	621	1108	911	476	0.062	0.111	0.091	0.048
C ₉ H ₁₂	Изопропил-бензол	194	340	255	178	0.019	0.034	0.026	0.018
C ₉ H ₁₂	<i>n</i> -Пропил-бензол	531	872	683	382	0.053	0.087	0.068	0.038
C ₉ H ₁₂	1,3,5-Три-метилбензол	3861	6609	5619	2886	0.386	0.661	0.562	0.289
C ₁₀ H ₂₂	<i>n</i> -Декан	23489	28607	19635	16726	2.349	2.861	1.963	1.673
C ₁₀ H ₁₄	<i>трет</i> -Бутил-бензол	283	509	431	201	0.028	0.051	0.043	0.020
C ₉ H ₁₂	1,2,4-Три-метилбензол	2812	4730	3945	1949	0.281	0.473	0.394	0.195
C ₁₀ H ₁₄	<i>втор</i> -Бутил-бензол	217	102	131	121	0.022	0.010	0.013	0.012
C ₁₀ H ₁₄	<i>n</i> -Изопропил-толуол	186	228	98	143	0.019	0.023	0.010	0.014
C ₁₀ H ₁₄	<i>n</i> -Бутил-бензол	309	401	295	227	0.031	0.040	0.029	0.023
C ₁₀ H ₈	Нафталин	14	14	13	11	0.001	0.001	0.001	0.001

Таблица 3. Результаты хроматографического анализа состава смеси дизтопливо–толуол при концентрации толуола 3 и 5%. N_{15} – исходное ДТ, облученное 360; N_{14} – смесь 5% толуол–ДТ, облученная 360 ч; N_{10} – смесь 3% толуол–ДТ, облученная 360 ч

Формула	Компонент	N_{15}	N_{14}	N_{10}	N_{15}	N_{14}	N_{10}
		мг/л			%		
C_6H_{14}	<i>n</i> -Гексан	251	343	292	0.03	0.03	0.03
C_6H_6	Бензол	137	72	70	0.01	0.01	0.01
C_7H_{16}	<i>n</i> -Гептан	1442	1705	1660	0.14	0.17	0.17
C_7H_8	Толуол	607	33165	26601	0.06	3.32	2.66
C_8H_{18}	<i>n</i> -Октан	4095	4605	4633	0.41	0.46	0.46
C_8H_{10}	Этилбензол	344	297	312	0.03	0.03	0.03
C_8H_{10}	<i>m+n</i> -Ксилол	1310	1106	1163	0.13	0.11	0.12
C_9H_{20}	<i>n</i> -Нонан	7950	8763	8762	0.80	0.88	0.88
C_8H_{10}	<i>o</i> -Ксилол	647	566	593	0.06	0.06	0.06
C_8H_8	Стирол	653	550	590	0.07	0.06	0.06
C_9H_{12}	Изопропилбензол	97	91	101	0.01	0.01	0.01
C_9H_{12}	<i>n</i> -Пропилбензол	234	189	219	0.02	0.02	0.02
C_9H_{12}	1,3,5-Триметилбензол	1926	1545	1488	0.19	0.15	0.15
$C_{10}H_{22}$	<i>n</i> -Декан	11949	11599	12902	1.19	1.16	1.29
$C_{10}H_{14}$	<i>трет</i> -Бутилбензол	1.25	1.49	6.21	0.00	0.00	0.00
C_9H_{12}	1,2,4-Триметилбензол	1273	955	1155	0.13	0.10	0.12
$C_{10}H_{14}$	<i>втор</i> -Бутилбензол	89	76	85	0.01	0.01	0.01
$C_{10}H_{14}$	<i>n</i> -Изопропилтолуол	89	74	84	0.01	0.01	0.01
$C_{10}H_{14}$	<i>n</i> -Бутилбензол	267	253	282	0.03	0.03	0.03
$C_{10}H_8$	Нафталин	146	125	137	0.01	0.01	0.01

Таблица 4. Результаты хроматографического анализа состава исходного ДТ: N_1 – исходное ДТ; N_2 – сразу после 200 ч облучения; N_3 – через 2 месяца через 200 ч облучения

Формула	Компонент	N_1		N_2		N_3	
		мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
C_6H_6	Бензол	86	0.009	261	0.026	161	0.02
C_7H_{16}	<i>n</i> -Гептан	2218	0.222	2663	0.266	1918	0.19
C_7H_8	Толуол	777	0.078	1475	0.147	1125	0.11
C_8H_{18}	<i>n</i> -Октан	6306	0.631	7146	0.715	5445	0.54
C_8H_{10}	Этилбензол	445	0.045	795	0.080	565	0.06
C_8H_{10}	<i>m+n</i> -Ксилол	1678	0.168	3007	0.301	2184	0.22
C_9H_{20}	<i>n</i> -Нонан	9396	0.940	10357	1.036	10379	1.04
C_8H_{10}	<i>o</i> -Ксилол	647	0.065	1194	0.119	1046	0.10
C_8H_8	Стирол	621	0.062	1108	0.111	1039	0.10
C_9H_{12}	Изопропилбензол	194	0.019	340	0.034	137	0.01
C_9H_{12}	<i>n</i> -Пропилбензол	531	0.053	872	0.087	348	0.03
C_9H_{12}	1,3,5-Триметилбензол	3861	0.386	6609	0.661	2929	0.29

Таблица 4. (окончание)

Формула	Компонент	N ₁		N ₂		N ₃	
		мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
C ₁₀ H ₂₂	<i>n</i> -Декан	23489	2.349	28607	2.861	17941	1.79
C ₁₀ H ₁₄	<i>трет</i> -Бутилбензол	283	0.028	509	0.051	258	0.03
C ₉ H ₁₂	1,2,4-Триметилбензол	2812	0.281	4730	0.473	1856	0.19
C ₁₀ H ₁₄	<i>втор</i> -Бутилбензол	217	0.022	102	0.010	124	0.01
C ₁₀ H ₁₄	<i>n</i> -Изопропилтолуол	186	0.019	228	0.023	135	0.01
C ₁₀ H ₁₄	<i>n</i> -Бутилбензол	309	0.031	401	0.040	405	0.04
C ₁₀ H ₈	Нафталин	14	0.001	14	0.001	253	0.03

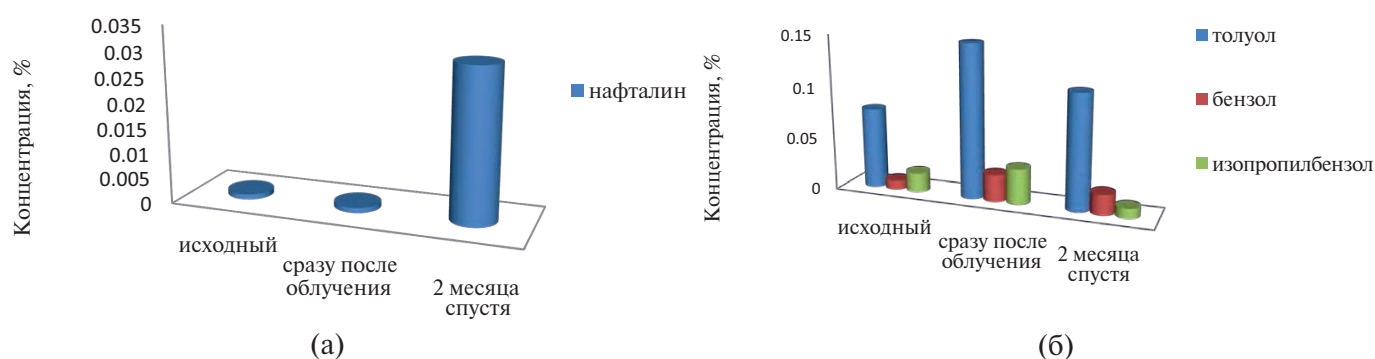


Рис. 5. Концентрация (%) ароматических углеводородов (а – нафталин; б – толуол, бензол и изопропилбензол) в ДТ: исходном, сразу после облучения и через 2 месяца после гамма-облучения. $T = 20^{\circ}\text{C}$, $P = 0.07$ Гр/с.

которой дает низкие выходы водорода и акцепторных радикалов. Перенос энергии возбуждения и перенос заряда могут происходить внутри одной молекулы или между алифатической группой одной молекулы и ароматической группой другой. На это указывают потенциалы ионизации и низкие уровни возбуждения соответствующих групп [20, 21].

ВЫВОДЫ

Выполненные исследования показывают, что с увеличением поглощенной дозы увеличиваются вязкость, плотность, температура вспышки и воспламенения дизтоплива, что отрицательно влияет на его технические свойства. Иодные числа уменьшаются, что объясняется процессами полимеризации. В результате окисления и полимеризации в ДТ образуются смолистые отложения. Высокая вязкость увеличивает выбросы дыма и расход топлива при сгорании, что приводит к снижению эффективности двигателя. В результате нарушается процесс сгорания, увеличивается количество продуктов неполного сгорания топлива, в деталях образуется нагар. Топливо высокой плотности вызывает увеличение скорости износа запасных частей транспорта. Температура воспламенения ДТ должна находиться в пределах $69\text{--}119^{\circ}\text{C}$, что характеризует устойчивую горючую способность

ДТ и отражает возможность образования его парами взрывоопасных смесей с воздухом. ДТ должно иметь низкую температуру самовоспламенения и малое время задержки воспламенения. Температура воспламенения ДТ ниже нормы создает опасность пожара, а при превышении нормы воспламенения – взрывов из-за высокой концентрации образующихся паров топлива. Это называется детонацией и приводит к преждевременному выходу двигателя из строя. Простые молекулярные компоненты – *n*-парафины – легко воспламеняются в дизельном двигателе, но ароматические углеводороды имеют более стабильную кольцевую структуру и поэтому требуют более высокую температуру и давление для воспламенения. Радиационная стойкость аренов обусловлена их относительно низкой начальной энергией возбуждения. Тoluол увеличивает радиационную стойкость ДТ. При оптимальной концентрации толуола 1% в ДТ вязкость и плотность мало изменяются с увеличением поглощенной дозы. Изучение кинетики постполимеризационных процессов сразу после облучения и спустя некоторое время после облучения показывает, что скорость процесса и его доля в общей полимеризации зависят от продолжительности облучения, начальной плотности смеси и дозы. Добавив антирады, можно создать более радиационно-стойкий состав ДТ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Ибадов Н.А. // ЖПС. 2022. Т. 89. № 3. С. 315–322.
2. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I., Akperov R.Y., Mirzaeva A.S. // J. Radiat. Res. 2022. Vol. 9. N 1. P. 58–63.
3. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // Radiochemistry. 2021. Vol. 63. N 3. P. 373.
4. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // High Energy Chem. 2021. Vol. 55. P. 37.
5. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И. // ЖПС. 2018. Т. 85. № 4. С. 634.
6. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // J. Energy, Environ. Chem. Eng. USA. 2017. vol. 2. № 4. P. 41.
7. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Меликова С.З. // Междунар. журн. прикл. и фундам. исслед. 2017. №7 (2). С. 239.
8. Jabbarova L.Y., Ibadov N.A., Mustafayev I.I., Mirzaeva A.S. // IV Int. Scientific and Practical Conf. "Science and Technologies." Kazakhstan, 2022. P. 135–139.
9. Ezeldin M., Younis F., Elamin A.A., Suliman Y.S., Sheshko T.F., Abdallah N.E., Cherednichenko A.G. // J. Mex. Chem. Soc. 2021. Vol. 15. P. 31.
10. Ezeldin M., Ishak C.Y., Eljack M., Milad M. // Chem. Methodol. 2018. Vol. 3. P. 64–74.
11. Ezeldin M., Masaad A.M., Abualreish M.J.A., Ishak C.Y. // Orient. J. Chem. 2017. Vol. 33. P. 2085–2089.
12. Филатов И.Е., Первова М.Г. // Горение и плазмохимия. 2011. Т. 9. № 3. С. 227.
13. Пономарев А.В., Холодкова Е.М., Ершов Б.Г. // Радиационная физика и химия. 2012. Т. 81. № 9. С. 1440.
14. Zannis T.C., Hountalas D.T., Papagiannakis R.G. // Energy Fuels. 2007. Vol. 21. P. 2642–2654.
15. Luana D.S., Andrade W.A.P., Ivone C.C., Celina M.S. // Radiat. Phys. Chem. 2015. Vol. 115. P. 196–201.
16. Osman M.E., Sheshko T.F., Dipheko T.D., Abdallah N.E., Hassan Ishak E.A. // Int. J. Green Energy. 2021. Vol. 18. P. 1396–1404.
17. Yasin M.H.M., Mamat R., Yusop A.F., Rahim R., Aziz A., Shah L.A. // Procedia Eng. 2013. Vol. 53. P. 701–706.
18. Zaykin Y.A., Zaykina R.F., Silverman J. // Radiat. Phys. Chem. 2004. Vol. 69. № 3. P. 229–238.
19. Zaykin Y.A., Zaykina R.F., Mirkin G. // Radiat. Phys. Chem. 2003. Vol. 67. P. 305–309.
20. Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Тупиков В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
21. Фельдиак Г. Радиационная химия углеводородов / Пер с англ. А.М. Кабакчи. М.: Энергоатомиздат, 1985. 303 с.

Influence of Ionizing Radiation on Physicochemical and Operational Properties of Diesel Fuel with the Added Toluene

L. Y. Jabbarova^{a*}, I. I. Mustafaev^b, A. S. Mirzaeva^a, and N. A. Ibadov^a

^aInstitute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, AZ1143 Azerbaijan

^bAzerbaijan University of Architecture and Construction, Baku, AZ1143 Azerbaijan

*e-mail: clala@mail.ru

Received May 25, 2024; revised July 9, 2024; accepted July 10, 2024

Radiation resistance of diesel fuel with the addition of various percentages of toluene was studied. The experiments were carried out for a long time to study the postpolymerization processes. The kinetics of processes during irradiation of pure diesel fuel was studied at the temperature $T = 20^\circ\text{C}$ and dose rate $P = 0.07\text{ Gy/s}$ in the range of absorbed doses $D = 15\text{--}150\text{ kGy}$, and a mixture of toluene with diesel fuel was irradiated within the absorbed dose range $D = 24\text{--}90\text{ kGy}$ at a toluene concentration of 1, 3, and 5 vol %. Analysis by gas chromatography–mass spectrometric (GC/MS) was performed, and the density, viscosity, and iodine number of the diesel fuel before and after irradiation at various absorbed doses were determined. The kinetics of postpolymerization processes after the end of irradiation shows that the rate of the process and its share in the total polymerization depend on the irradiation time, initial mixture density, and dose. By adding additives (antirads), one can choose the composition of diesel fuel that will better withstand radiation exposure. It is necessary to find the optimal concentration of toluene in the composition of diesel fuel, at which the viscosity and density will not change with an increase in the absorbed dose.

Keywords: diesel fuel, toluene, γ -radiation, gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS)

УДК 621.039.743; 546.799.4/5; 552.523

МЕТОД СОПРЯЖЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ДИФФУЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ РАО В ПОРОВОМ РАСТВОРЕ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. К. В. Мартынов*, Е. В. Захарова

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

*e-mail: mark0s@mail.ru

Получена 05.04.2024, после доработки 04.07.2024, принята к публикации 05.07.2024

Для поддержания концентраций в модельном выщелате фосфатной матрицы РАО, служившим источником элементов при изучении сквозной диффузии Р, Se, Br, Mo, Cs и U в поровом растворе уплотненных глинистых материалов, предложен метод сопряженных процессов. Он заключался в добавлении к раствору в источнике диффузионной ячейки выщелачиваемой твердой фазы. Применение этого метода позволило стабилизировать граничные условия и расширить диапазон концентраций элементов в источнике диффузионных ячеек. Полученные благодаря этому новые данные по эффективным коэффициентам диффузии элементов РАО в глинистых материалах были использованы для уточнения эмпирических численных моделей диффузионного переноса. Показано, что в разных геохимических системах — модельной подземной воде и выщелате фосфатного стекла — для одних элементов (Br, Mo, Cs) можно использовать единые модели зависимости эффективных коэффициентов диффузии от факторов, влияющих на этот процесс: пористости образца, содержания смектита в образце и концентрации радионуклида (элемента) в поровом растворе, в то время как для Se и U диффузионные модели для разных геохимических систем различаются. Специфика диффузионного поведения элементов связана с особенностями строения и физико-химическими свойствами частиц этих элементов в водных растворах.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, подземное захоронение, фосфатная матрица, подземная вода, выщелачивание, защитный барьер, глинистый материал, поровый раствор, диффузия, сорбция, осаждение

DOI: 10.31857/S0033831124040114

ВВЕДЕНИЕ

Одной из сложностей использования метода сквозной диффузии [1] при изучении мобильных, но сильно сорбирующихся на образце или осаждающихся в поровом растворе трассеров является значительное понижение их концентрации в растворе-источнике при отсутствии заметного выхода в раствор-приемник диффузионной ячейки. Даже если удастся зафиксировать диффузионный выход трассеров через исследуемый образец, неопределенность результатов экспериментов, а вместе с ней и погрешности определяемых диффузионных характеристик, увеличиваются из-за сильного изменения в ходе экспериментов граничных условий, даже при использовании методов коррекции переменных концентраций на границах образца, например, предложенных в работе [2].

Эту проблему можно решить, значительно увеличив объем раствора и суммарную активность (массу) трассера в источнике [3]. Однако такое решение ограничено приемлемыми габаритами экспериментальной установки, особенно когда количество одно-временных экспериментов исчисляется десятками. Альтернативным способом поддержания концентрации в растворе, являющимся источником элементов

при изучении сквозной диффузии, может стать добавление в раствор источника диффузионной ячейки выщелачиваемой твердой фазы, содержащей значительно большую по сравнению с растворами активность (массу) исследуемых трассеров. Этот метод в зависимости от соотношения скоростей сопряженных процессов — растворения твердой фазы в растворе источника и диффузии элементов в поровом растворе образца — дает возможность поддерживать и даже увеличивать концентрации трассеров в источнике, тем самым стабилизируя граничные условия и расширяя диапазон исходных концентраций. Он может быть особенно эффективен для элементов, которые не включены в другой сопряженный с диффузией процесс — осаждение в поровом растворе. Кроме того, такая конфигурация эксперимента фактически является моделью реальных процессов по выщелачиванию и диффузии радионуклидов из объектов захоронения и консервации РАО.

Предложенный метод сопряженных процессов был использован для изучения сквозной диффузии элементов РАО (Р, Se, Br, Mo, Cs, U) из модельных выщелатов фосфатных матриц через уплотненные образцы барьерных глинистых материалов с целью

уточнения численных моделей диффузионного переноса элементов РАО и подтверждения выявленных ранее закономерностей диффузии элементов из разных по солево-му составу растворов [4, 5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве фосфатной матрицы было использовано модельное многокомпонентное стекло с имитаторами элементов РАО, близкое по составу к остеклованным высокоактивным РАО ФГУП ПО «Маяк» [6], которое предполагается размещать в глубинном пункте захоронения на Енисейского участке Нижнеканского массива (НKM) [7], где начаты работы по строительству подземной исследовательской лаборатории для обоснования безопасности будущего объекта для окончательной изоляции РАО [8]. Методика синтеза и результаты рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) фосфатного стекла с имитаторами элементов РАО (ФС), использованного в диффузионных экспериментах (табл. 1), приведены в работе [9].

Так же, как в работах [4, 5], глинистые материалы были представлены бентонитами месторождений Камалинское (Красноярский край) – KB и «10-й Хутор» (Хакасия) – XB, смесями 30 мас% хакасского бентонита с 70 мас% каолина (KB) или полиминеральной тугоплавкой глины (TB) Кампановского месторождения (Красноярский край), а также измельченным глинистым заполнителем зоны милонитизации в долеритах Енисейского участка НКМ (ТЗ). Минеральный и химический составы глинистых материалов, использованных в экспериментах, подробно описаны в работе [4]. Главными фазами в материалах были: для KB и XB – монтмориллонит (61 и 71 мас%, соответственно), для смешанных материалов – монтмориллонит и каолинит (KB – 33 и 41 мас%, соответственно, TB – 36 и 31 мас%, соответственно), для милонита ТЗ – серицит и гейландит (24 и 31 мас%, соответственно).

Для диффузионных экспериментов в качестве рабочих растворов использовали (табл. 2): модельную подземную воду (МПВ), аналогичную подземной воде Енисейского участка НКМ, и три различавшихся по концентрациям элементов модельных раствора выщелата фосфатного стекла (СМВ), в которых

концентрации варьировались исходя из данных о выщелачивании стекла при температуре 25°C в статическом режиме [9]. Растворы СМВ готовили смешиванием в разных соотношениях растворов МПВ, модельной подземной воды с элементами-имитаторами РАО (МПВИ) и модельного выщелата (МВ). Методика приготовления и составы модельных растворов МПВ, МПВИ и МВ подробно описаны в работе [5].

Содержания химических элементов в водных растворах определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) на масс-спектрометре Elan-6100 (Perkin Elmer, США) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС) на эмиссионном спектрометре Optima-4300 DV (Perkin Elmer, США) в ИПТМ РАН (г. Черноголовка).

Для изучения сквозной диффузии элементов РАО в поровом растворе уплотненных образцов глинистых материалов при комнатной температуре была использована та же конструкция экспериментальной ячейки, методика подготовки и проведения экспериментов, а также обработки результатов, которые были описаны в работе [5].

Подготовленные уплотненные образцы глинистых материалов помещали в тефлоновые перфорированные контейнеры, которые устанавливали в держатель, разделявший камеры ячейки объемом 140–180 см³, заполненные модельными растворами: камера-источник – модельным выщелатом фосфатного стекла СМВ с элементами-имитаторами РАО, камера-приемник – модельной подземной водой МПВ. Все соединения деталей ячейки герметизировали силиконовыми прокладками. Таким образом, средой, соединявшей растворы источника и приемника, был поровый раствор образцов. В результате диффузии в поровом растворе компоненты переносились из источника (с большей концентрацией) в приемник (с меньшей концентрацией). Периодически из камеры-источника ячейки отбирали пробы объемом 1 мл. Их разбавляли для анализа раствором 0.1 моль/л HNO₃. Одновременно из приемника сливали весь раствор и заменяли на такой же объем раствора МПВ. Из слитого раствора отбирали пробу для анализа элементного состава.

Отличие от проведенных ранее экспериментов заключалось в добавлении в камеру-источник диффузионных ячеек кроме растворов СМВ (около

Таблица 1. Состав фосфатного стекла по данным РСМА [9], приведенный к 100 мас%

Оксид	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO
Среднее	22.15	14.87	0.30	51.19	0.69	0.96	0.18	1.35	0.58
Стандартное отклонение	0.48	0.52	0.13	0.59	0.33	0.11	0.12	0.11	0.15
Оксид	NiO	SrO	MoO ₃	Cs ₂ O	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₃
Среднее	1.02	0.98	1.02	0.48	1.09	0.56	0.95	0.59	1.03
Стандартное отклонение	0.22	0.17	0.83	0.14	0.31	0.27	0.32	0.22	0.30

Таблица 2. Элементный состав (мг/л) и значения pH модельных растворов

Раствор	Na	Mg	Al	Si	P	S
МПВ	73	8.1	<0.002*	0.22	<0.09*	11
СМВ-1	90.7	11	0.94	10.7	4.5	12.3
СМВ-3	129.5	10.5	0.615	11.35	31.95	11.55
СМВ-8	168	10	0.29	12	59.4	10.8
Раствор	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co
МПВ	<0.012*	15	0.003	0.0004	<0.006*	<0.001*
СМВ-1	1.5	23.2	< 0.006*	0.006	<0.06*	0.052
СМВ-3	1.85	14	< 0.006*	0.005	<0.06*	0.0535
СМВ-8	2.2	4.8	< 0.006*	0.0036	<0.06*	0.055
Раствор	Ni	Br	Se	Sr	Mo	Cs
МПВ	0.0006	<0.07*	<0.003*	0.0076	<0.00017*	0.00065
СМВ-1	0.13	0.71	0.16	0.79	0.63	0.8
СМВ-3	0.15	0.935	0.27	0.48	0.435	0.625
СМВ-8	0.17	1.16	0.38	0.17	0.24	0.45
Раствор	La	Ce	Nd	Th	U	pH
МПВ	0.000013	0.000041	0.000012	0.000006	0.00002	8.64
СМВ-1	0.0037	0.0044	0.0065	0.0028	0.91	8.97
СМВ-3	0.0028	0.0039	0.0047	0.0024	0.505	8.65
СМВ-8	0.00190	0.0033	0.00280	0.002	0.102	8.44

Примечание. * – ниже предела обнаружения.

180 см³) примерно 2 г измельченного порошка многокомпонентного фосфатного стекла (табл. 1). Это повлияло на динамику изменения концентраций главных матричных элементов (Na, P), создающих солевой фон в модельных выщелатах, и имитаторов элементов РАО (Se, Br, Mo, Cs, U) в растворах камеры-источника диффузионных ячеек (рис. 1).

Во всех экспериментах за счет выщелачивания ФС, помещенного в камеру-источник, удалось поддержать или даже увеличить концентрации элементов в растворе по сравнению с экспериментами по диффузии из однофазных модельных выщелатов МВ, описанных в работе [5]. Снижение скорости понижения концентраций происходило в случаях, когда скорость диффузии превышала скорость выщелачивания (для брома, селена, цезия, урана). Повышение концентраций с выходом на постоянные значения наблюдалось для молибдена и урана, когда выщелачивание сначала опережало диффузию, но постепенно сравнивалось с ней. При изначально равных и не изменявшихся скоростях этих процессов концентрация элементов не менялась на протяжении всего эксперимента

(натрий). На динамику уменьшения концентрации фосфора выщелачивание ФС заметно не повлияло.

Площадь сечения образцов глинистых материалов (*S*) составляла 9.62 см². Исходные и конечные массово-габаритные характеристики, абсолютная влажность образцов, и массовая доля смектита в материалах представлены в табл. 3. Плотность скелета рассчитывались по массе скелета (*m*) и объему водонасыщенных образцов. Влажность и масса скелета определяли по потере массы образцов при температуре 105°С. Исходные характеристики (плотность скелета и влажность) экспериментальных образцов были оценены приблизительно по значениям влажности для параллельно приготовленных дубликатов и приведены в табл. 3 справочно.

Изменения объема (толщины), плотности скелета и влажности образцов происходили до начала экспериментов при предварительном заполнении водой и проверке герметичности диффузионных ячеек в течение одной недели. В процессе экспериментов, начавшихся после замены растворов в камерах ячеек

Таблица 3. Массовая доля смектита в материалах, исходные/конечные массово-габаритные характеристики и влажность образцов для изучения сквозной диффузии

Материал	Массовая доля смектита, $C_{см}$	Толщина образца, L (см)	Плотность скелета, ρ_r (г/см ³)	Влажность, мас%
КБ	0.33	0.43/0.40	1.47/1.46	24/24
ТБ	0.36	0.46/0.43	1.33/1.31	28/29
ТЗ	0.06	0.39/0.35	1.86/1.98	15/12
ХБ	0.71	0.31/0.42	1.90/0.97	14/40
КВ	0.61	0.30/0.43	1.89/1.22	14/31

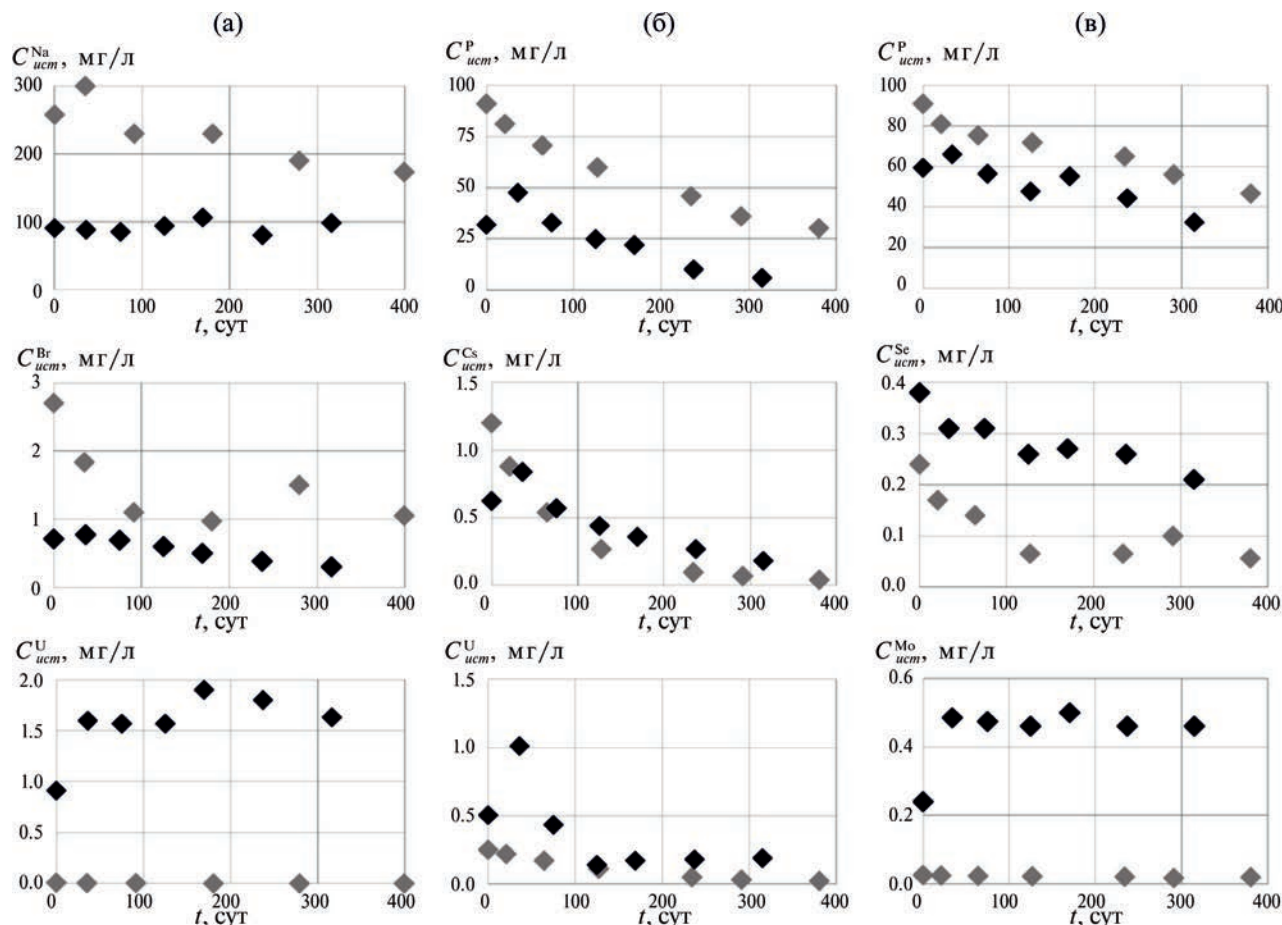


Рис. 1. Изменение концентраций элементов в растворе камеры-источника при сквозной диффузии из модельных растворов МВ (серые символы) по данным [5] и СМВ (черные символы) с разной исходной концентрацией через образцы глинистых материалов КБ (а), ТЗ (б) и ХБ (в).

на рабочие, эти характеристики больше не изменялись. Их конечные значения, определенные после завершения экспериментов, были использованы при обработке и интерпретации результатов. Из табл. 3 видно, что при водонасыщении заметно увеличилась влажность и уменьшилась плотность скелета только у бентонитовых образцов ХБ и КВ. Смешанные материалы КБ и ТБ и милонит ТЗ изменили влажность и плотность скелета незначительно, в пределах погрешности определения.

Для расчета эффективного коэффициента диффузии (De) использовали наклон линейного участка кривой выхода, соответствующего стационарному этапу диффузии:

$$De = (mL)/(\Delta C_t St),$$

где m — масса элемента (г), диффундировавшего через образец за время t (с), ΔC_t — усредненное значение разницы концентраций элемента (г/мл) в поровом растворе по разные стороны образца к этому моменту времени, L — толщина образца (см), S — геометрическая площадь сечения образца (см²). Значения ΔC_t рассчитывались как

$$\Delta C_t = \sum_1^n (\Delta C_{cp}^n \cdot \Delta t_n) / t,$$

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1},$$

$$t = \sum_1^n \Delta t_n,$$

$$\Delta C_{cp}^n = (\Delta C_n + \Delta C_{n-1}) / 2,$$

$$\Delta C_n = C_{ист}^n - C_{пр}^n,$$

где n — номер шага опробования, подстрочные символы $_{ист}$ и $_{пр}$ относятся к источнику и приемнику диффузионной ячейки.

Наличие осадительного процесса в поровом растворе образцов устанавливалось по понижению суммарной массы элемента в растворах камер диффузионной ячейки при стационарном выходе радионуклида в приемник. Значения $C_{ист}^n$ для периодов времени, в течение которых происходило осаждение в поровом растворе, принимались равными концентрации в источнике на момент прекращения понижения суммарной массы элемента в ячейке. При отсутствии осаждения за концентрацию элемента в поровом растворе образца со стороны источника

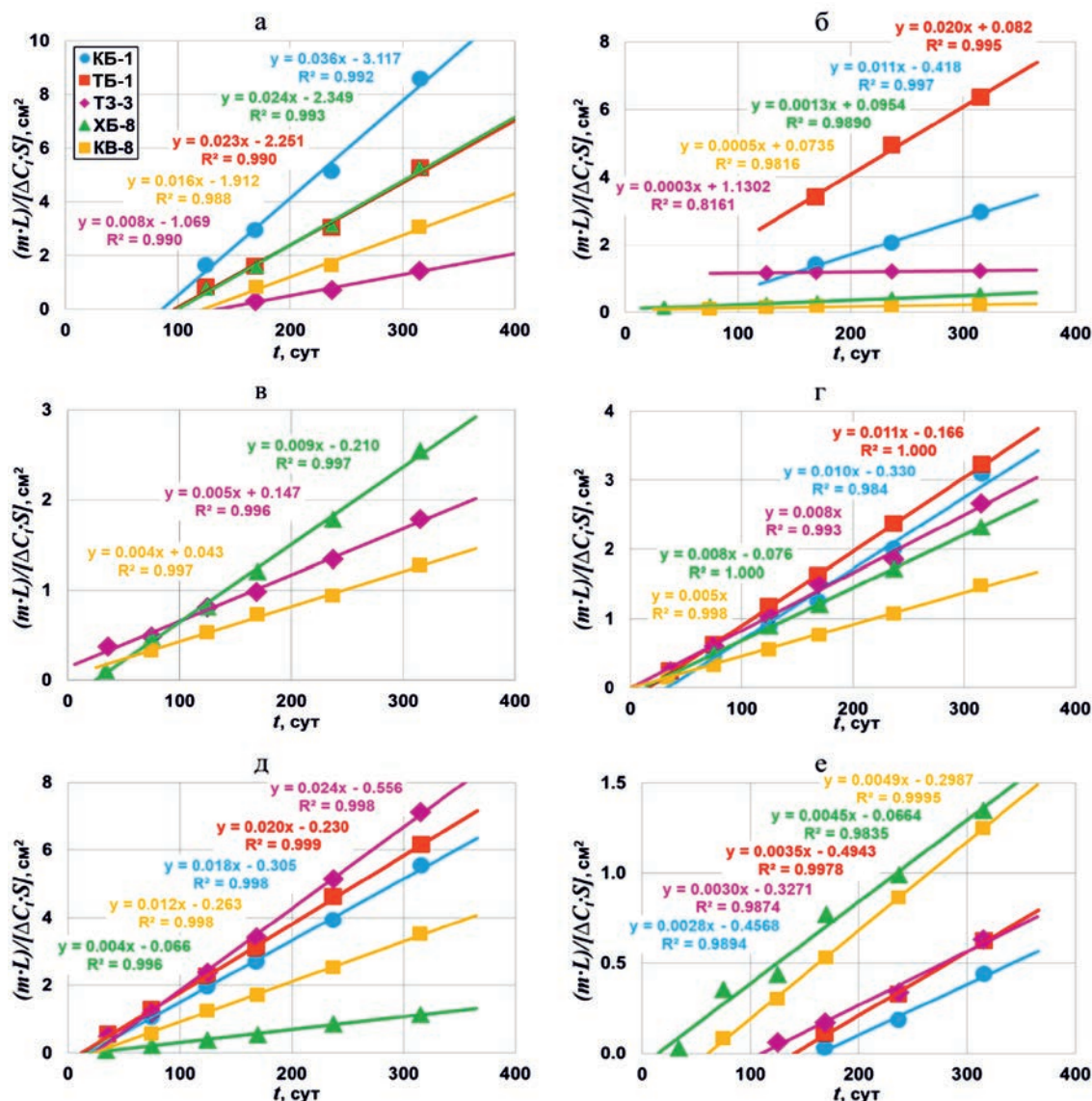


Рис. 2. Стационарные участки кривых выхода элементов РАО при сквозной диффузии из модельных выщелатов в присутствии ФС через уплотненные образцы глинистых материалов: а – Cs, б – U, в – Se, г – Mo, д – Br, е – P.

принимали концентрацию в источнике на текущий момент времени.

Для расчета действительного коэффициента диффузии (D_a)

$$D_a = L^2 / (2\pi t_3)$$

использовали время задержки t_3 , отсекаемое продолжением линейного участка кривой выхода на оси времени. Из характеристик, описывающих диффузионный процесс, только две являются независимыми. Традиционно используются эффективный коэффициент диффузии D_e и коэффициент сорбционного распределения K_d (cm^3/g):

$$K_d = (\alpha - \varepsilon) / \rho_r,$$

где α – коэффициент сорбционной емкости:

$$\alpha = D_e / D_a,$$

ρ_r – плотность скелета образца (g/cm^3), ε – пористость образца, которую рассчитывали как

$$\varepsilon = 1 - \rho_r / 2.75,$$

где $2.75 \text{ g}/\text{cm}^3$ – средняя плотность частиц глинистых материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Выход в приемник диффузионной ячейки через глинистые образцы наблюдался для элементов: P, Se, Br, Mo, Cs, U (рис. 2). При сквозной диффузии этих элементов были зафиксированы различные типы кривых выхода, связанные с сопряженными процессами сорбции на глинистых минералах и осаждения в поровом растворе [4, 5]. Цезий через все материалы выходил с сорбционной задержкой от 90 до 130 суток

Таблица 4. Диффузионно-сорбционные характеристики элементов в поровых растворах глинистых материалов

Обозначение эксперимента	Раствор в источнике	$C_{\text{пор}}$, мг/л	$D_e \times 10^7$, см ² /с	K_d , см ³ /г
Cs				
КБ-1	СМВ-1	0.45	4.20	84
ТБ-1	СМВ-1	0.35	2.69	58
ТЗ-3	СМВ-3	0.27	0.91	28
ХБ-8	СМВ-8	0.093	2.75	86
КВ-8	СМВ-8	0.067	1.79	53
U				
КБ-1	СМВ-1	0.05	1.23	8
ТБ-1	СМВ-1	0.07	1.55	5
ТЗ-3	СМВ-3	0.05	0.038	0.0
ХБ-8	СМВ-8	0.01	0.16	0.0
КВ-8	СМВ-8	0.01	0.059	0.0
Se				
ТЗ-3	СМВ-3	0.038	0.59	—
ХБ-8	СМВ-8	0.27	0.99	7
КВ-8	СМВ-8	0.10	0.45	5
Mo				
КБ-1	СМВ-1	1.23	1.19	9
ТБ-1	СМВ-1	1.17	1.24	4
ТЗ-3	СМВ-3	0.79	0.96	—
ХБ-8	СМВ-8	0.47	0.88	2
КВ-8	СМВ-8	0.48	0.53	—
Br				
КБ-1	СМВ-1	0.54	2.11	8
ТБ-1	СМВ-1	0.54	2.34	6
ТЗ-3	СМВ-3	0.6	2.79	14
ХБ-8	СМВ-8	1.04	0.44	—
КВ-8	СМВ-8	0.85	1.37	7
P				
КБ-1	СМВ-1	11	0.32	12
ТБ-1	СМВ-1	10	0.41	12
ТЗ-3	СМВ-3	9	0.34	8
ХБ-8	СМВ-8	39	0.52	2
КВ-8	СМВ-8	52	0.57	8

(рис. 2а), после которой диффузия проходила в стационарном режиме (тип 2 кривой выхода по [4, 5]). Наиболее быстрая диффузия цезия, судя по наклону линейного участка кривой выхода, наблюдалась в поровом растворе образца КБ, наиболее медленная — в ТЗ.

При сквозной диффузии урана (рис. 2б) и селена (рис. 2в) наблюдались признаки осаждения соединений этих элементов из порового раствора. Это учитывалось при оценке концентраций элементов в поровом растворе образцов со стороны источника и расчете усредненных значения разницы концентраций (ΔC) в источнике и приемнике. При диффузии через материалы КБ и ТБ уран показал небольшую сорбционную задержку (тип 4 кривой выхода), в остальных материалах задержки практически не наблюдалось (тип 3). Самая быстрая диффузия урана была отмечена в образце ТБ, самая медленная — в ТЗ. Селен в трех материалах показал три разных типа сквозной диффузии: в ХБ — с сорбционной задержкой (тип 2),

в ТЗ — с осаждением (тип 3), в КВ — с сорбционной задержкой и осаждением (тип 4). В этой последовательности уменьшалась и скорость стационарной диффузии.

Диффузия молибдена (рис. 2г) и брома (рис. 2д) происходила стационарно по типу 1 или с небольшой (в пределах погрешности экспериментов) сорбционной задержкой. Максимальная скорость диффузии для молибдена наблюдалась в образце ТБ, для брома — ТЗ, минимальная: для молибдена — в образце КБ, для брома — КВ. Диффузия фосфора в изученных материалах происходила по типу 2 с сорбционной задержкой от 20 (ХБ) до 170 (КБ) суток. Максимальная скорость диффузии фосфора наблюдалась в образцах ХБ и КВ, минимальная — в образцах КБ и ТЗ.

Результаты расчета диффузионно-сорбционных характеристик элементов РАО в изученных образцах, а также средние значения концентраций

элементов в поровых растворах со стороны источника диффузионной ячейки во время стационарной диффузии приведены в табл. 4. Наибольшие значения D_e , варьирующие в относительно узком диапазоне $(0.9\text{--}4.2) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, имел цезий. Самые низкие значения D_e $(3.2\text{--}5.7) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ были присущи фосфору. Самый широкий диапазон вариации D_e $(3.8 \times 10^{-9}\text{--}1.6 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с})$ показал уран. Значения D_e для брома, селена и молибдена находились в интервале между цезием и фосфором.

Значимые величины K_d для всех изученных глинистых материалов в модельном фосфатном выщелате имели только цезий (28–86 $\text{см}^3/\text{г}$) и фосфор (2–12 $\text{см}^3/\text{г}$). Уран показал в этих условиях значимую сорбцию на материалах КБ (8 $\text{см}^3/\text{г}$) и ТБ (5 $\text{см}^3/\text{г}$). Сорбция селена проявилась на бентонитовых

материалах ХБ и КВ, молибдена — на материалах КБ и ТБ, содержащих много каолинита, а брома — более всего на милоните ТЗ. Однако значения K_d для этих элементов небольшие, а в некоторых случаях могут находиться в пределах погрешности определения. Погрешность при расчете K_d из данных по сквозной диффузии является нелинейной и зависит не только от погрешности определения t_3 , но и от величины и погрешности D_e . Подробности, касающиеся сорбционных характеристик материалов, не обсуждаются детально, так как не являются целью данной работы.

Соотношения скоростей диффузии элементов РАО из фосфатных выщелатов в изученных образцах глинистых материалов показано на рис. 3. В некоторых случаях соотношение скоростей (эффективных коэффициентов) диффузии для некоторых элементов

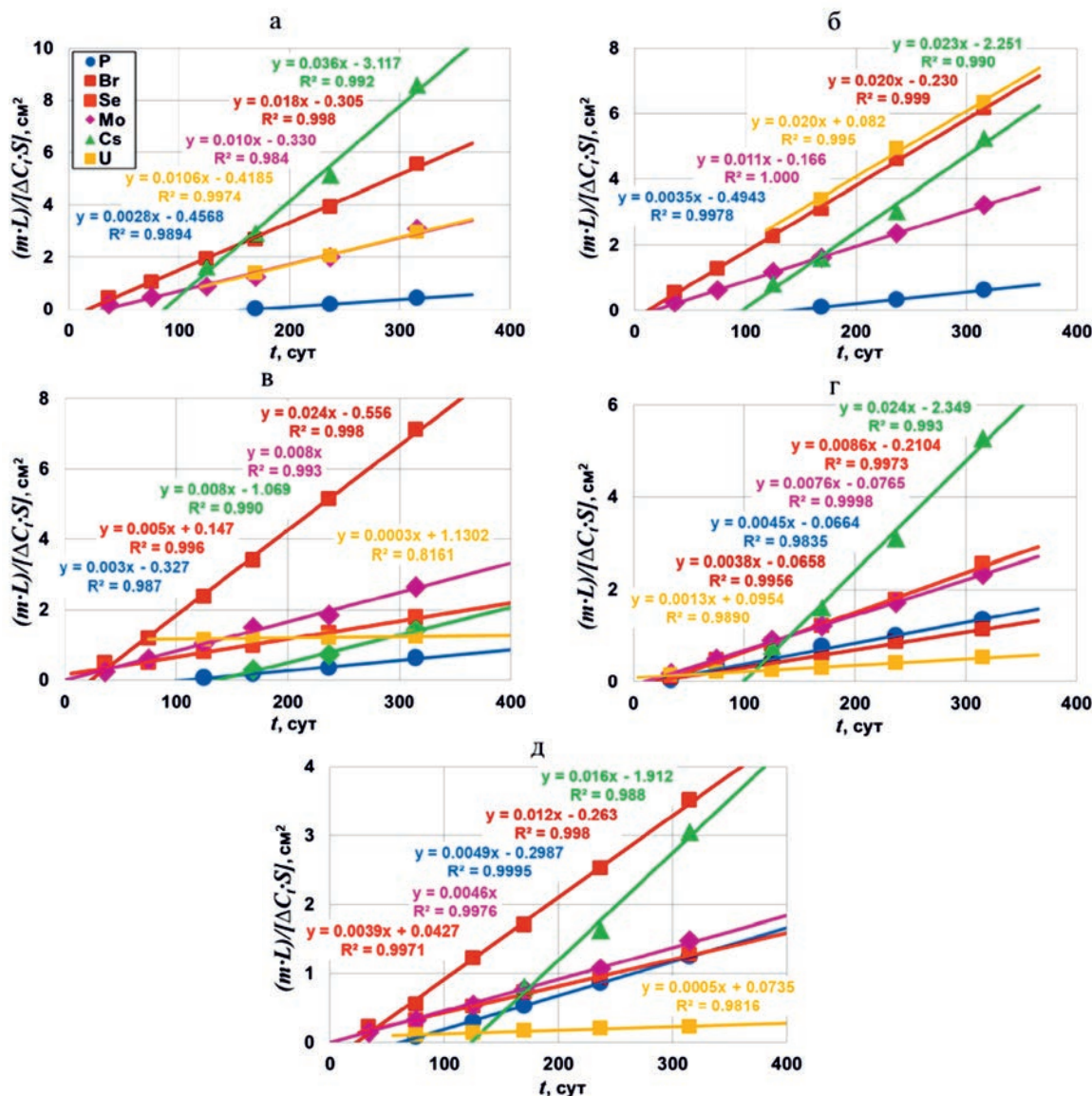


Рис. 3. Стационарные участки кривых выхода элементов РАО при сквозной диффузии из модельного выщелата в присутствии ФС через уплотненные образцы глинистых материалов: а – КБ, б – ТБ, в – ТЗ, г – ХБ, д – КВ.

нарушается относительно общих закономерностей, описанных выше. Так наклон кривых выхода урана и брома в образце ТБ близок к наклону кривой для цезия. Выход брома через образец ТЗ значительно превышает выход цезия, а выход молибдена равен выходу цезия, что не проявляется больше ни в одном из образцов. Через образец ХБ молибден выходит гораздо быстрее брома, в остальных образцах соотношение скоростей выхода этих элементов противоположное.

Приведенные примеры отклонений от общих закономерностей диффузии элементов объясняются геохимическими особенностями состава материалов, в том числе содержанием органического вещества. Данных для описания этого фактора диффузии пока недостаточно, но в будущем его желательно учитывать в численных моделях наряду с выделенными ранее [4, 5] факторами: пористостью образцов, содержанием смектита в материале, концентрацией элементов в поровом растворе. Возможно, влияние геохимического фактора будет целесообразно отразить так же, как особенности солевого состава поровых растворов [5], выделив специфические типы техногенно-геохимических систем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее приводились обзоры литературных данных по экспериментальному определению эффективных коэффициентов диффузии трития (НТО), технеция, цезия, урана и селена [4, 5]. Какие-либо результаты по диффузии молибдена и фосфора в научно-технических публикациях не обнаружены. Из изучаемых элементов РАО большое количество данных имеется по диффузии йода, в качестве химического аналога которого в данной работе был использован бром. Поэтому целесообразно сравнить полученные результаты для брома (табл. 4) с имеющимися в литературе данными для эффективных коэффициентов диффузии йода в поровых растворах глинистых материалов при диффузии из растворов с невысоким солесодержанием.

Результаты сравнения показаны на рис. 4 в зависимости от плотности скелета глинистых материалов, а особенности их минерального состава приведены в подписи к рисунку. Диапазон вариации значений D_e^I при равных плотностях скелета материалов составляет полтора десятичных порядка, а с учетом изменения плотности скелета материалов — два с половиной порядка. Это соответствует вариации значений D_e для других элементов [4, 5]. Так же как для других элементов неопределенности оценки значений D_e^I связаны, с одной стороны, с погрешностью экспериментальных результатов, например, серия данных из работы [10] для одного материала и состава раствора, с другой стороны — с упрощенным модельным представлением результатов в зависимости только от одного из факторов диффузии на фоне широкого спектра минерального и химического составов материалов и некоторых отличий в солевом составе растворов.

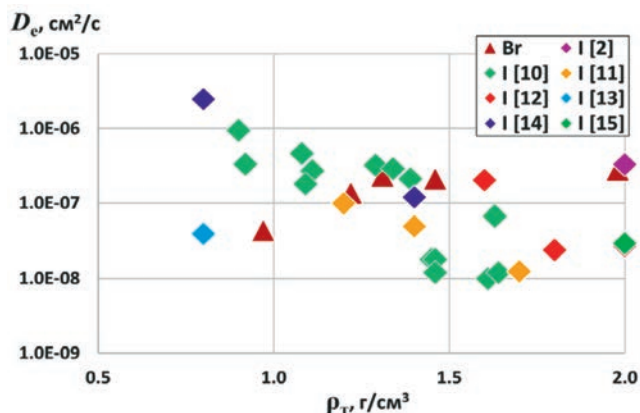


Рис. 4. Экспериментальные данные по зависимости эффективных коэффициентов диффузии от плотности скелета глинистых материалов для брома (разные глины, эта работа) и йода: [2] — бентонит МХ-80 (США): 88.6% Na-смектита; [10] — Avonlea бентонит (Канада): 80% Na-смектита; [11] — бентонит (Корея); [12] — бентонит GMZ (Китай): 75.4% Na-Са-монтмориллонита; [13] — Kunipia-P: обогащенный 99.9% Na-монтмориллонит из бентонита Kunigel-V1 (Япония); [14] — Са-монтмориллонит (95%), полученный из Kunipia-F (95% Na-монтмориллонит из бентонита Kunigel-V1, Япония); [15] — бентонит МХ-80 (США): 88.6% Na-смектита.

Результаты, полученные для брома на разных глинах (табл. 4), но в однотипных растворах, лежат в разных частях диапазона значений D_e^I , что подчеркивает значимость для диффузии других факторов, кроме плотности скелета материалов. Поэтому полученные новые результаты по эффективным коэффициентам диффузии элементов РАО вместе с опубликованными ранее данными были описаны в рамках модели, предложенной в работах [4, 5], в форме зависимостей D_e от общего фактора диффузии F_D (б/р), который суммирует эффект частных факторов: пористости образца (ϵ , б/р), содержания смектита в образце ($C_{см}$, б/р) и концентрации радионуклида (элемента) в поровом растворе ($C_{пор}$, мг/л).

Пористость, как показано выше, рассчитывали и

$$\epsilon = 1 - \rho_r / 2.75,$$

исходя из плотности скелета материала (ρ_r , г/см³). Содержание смектита в материале определялось как массовая доля смектитовых минералов по результатам количественного рентгенофазового анализа (табл. 3). За концентрацию радионуклида в поровом растворе принималось ее среднее значение со стороны источника за время стационарной диффузии ($C_{пор}$, табл. 4). Если при диффузии из модельных растворов разного солевого состава (подземная вода и выщелат ФС) для D_e элемента могла быть использована общая зависимость, результаты экспериментов для разных систем объединялись (рис. 5).

Принципы учета частных факторов для расчета общего фактора диффузии были описаны в работе [4].

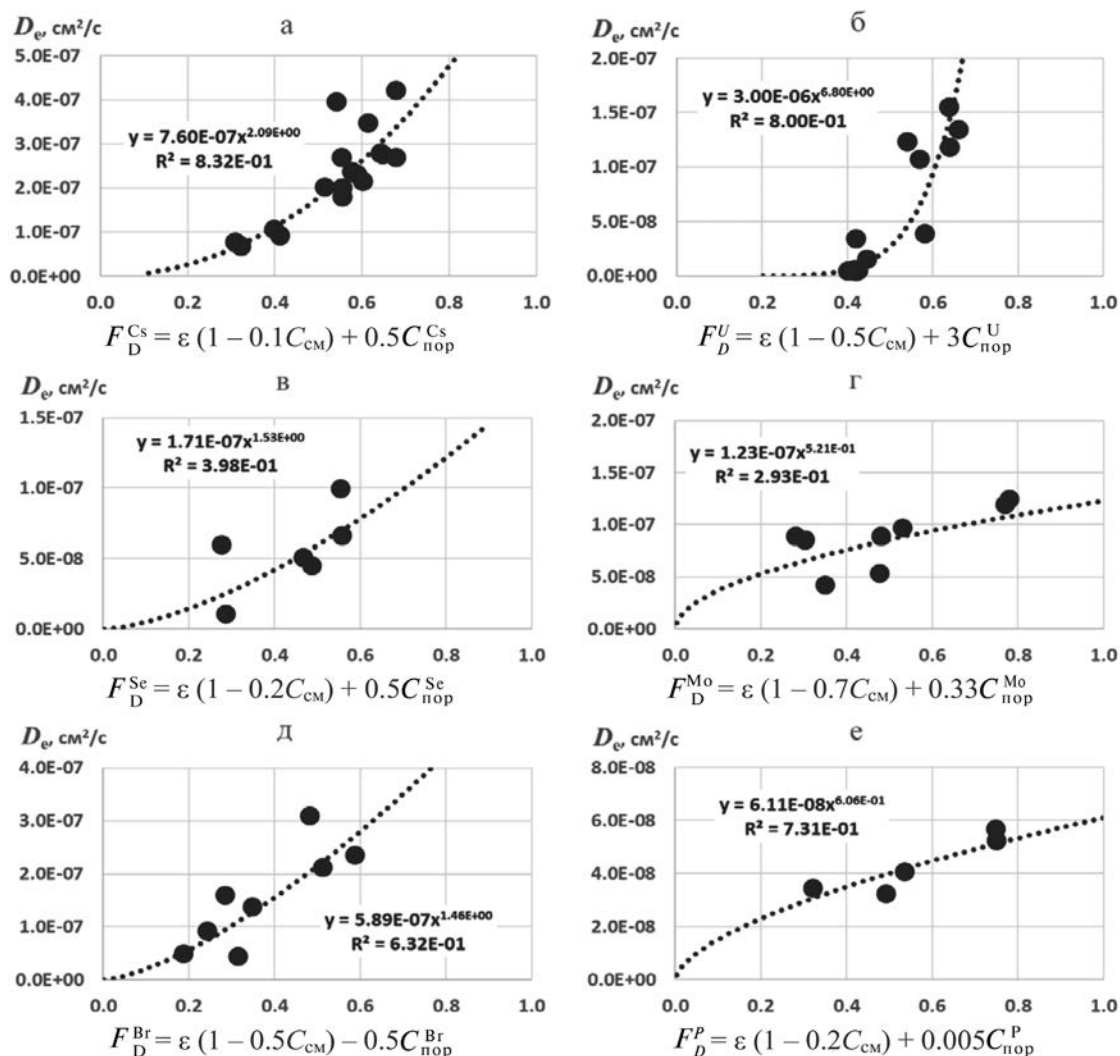


Рис. 5. Зависимости значений D_e для элементов РАО при сквозной диффузии в поровых растворах уплотненных глинистых материалов от общего фактора диффузии с учетом данных [4, 5]: а – Cs/(МПВИ+МВ+СМВ), б – U/(МВ+СМВ), в – Se/(МВ+СМВ), г – Mo/(МПВИ+СМВ), д – Br/(МПВИ+МВ+СМВ), е – P/СМВ.

Уравнения для расчета общего фактора диффузии в рассматриваемых диффузионных системах и уравнения зависимостей эффективных коэффициентов диффузии элементов от общего фактора диффузии показаны на рис. 5 и в табл. 5. Для расчета значений F_D и построения диаграмм зависимости D_e от F_D были использованы экспериментальные данные из табл. 4 и работ [4, 5]. На рис. 5 и в табл. 5. также указаны значения коэффициента достоверности аппроксимации (R^2) для уравнений аппроксимации экспериментальных данных по зависимостям D_e от F_D . Наиболее достоверное модельное описание D_e получилось для НТО ($R^2 = 0.80$), цезия ($R^2 = 0.83$), урана из модельного выщелата ФС ($R^2 = 0.80$) и фосфора ($R^2 = 0.73$), наименее достоверное – для молибдена ($R^2 = 0.29$).

Полученные результаты показали, что не чувствительными элементами к составу диффузионной системы оказались тритий (вода), цезий, молибден и бром. Эти элементы образуют совершенно разные

структурные типы частиц раствора: нейтральную, простой катион, оксоанион и простой анион, соответственно. Объединяет эти частицы невозможность гидролиза и образования комплексов с другими частицами раствора, а также устойчивость в широком диапазоне физико-химических условий.

Диффузионные свойства селена и урана показали зависимость от солевого состава диффузионной системы, поскольку формы их нахождения в растворе очень чувствительны к значениям pH, Eh и присутствию в растворах других ионов, например, кальция, карбонатов, сульфатов, фосфатов. Сложные анионы селенита (HSeO_3^- и SeO_3^{2-}) и уранила ($(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) сменяют друг друга при значении pH раствора немного выше 8 [16, 17]. Значения pH модельных растворов находились в интервале 8–9 (табл. 2, [4, 5]), причем для модельной подземной воды значения pH были ближе к 8, а для модельных выщелатов ФС – к 9. То есть даже

Таблица 5. Уравнения для расчета численных значений общего фактора диффузии (b/p) и эффективных коэффициентов диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$) элементов РАО в поровых растворах глинистых материалов разного солевого состава с учетом данных [4, 5]

Элемент	Модельная подземная вода	Модельный выщелат ФС
НТО	$F_D^{\text{НТО}} = \varepsilon (1 - 0.4C_{\text{cm}})$ $D_e^{\text{НТО}} = 5.11 \times 10^{-7} (F_D^{\text{НТО}})^{0.32} (R^2 = 0.80)$	
Cs	$F_D^{\text{Cs}} = \varepsilon (1 - 0.1C_{\text{cm}}) + 0.5C_{\text{пор}}^{\text{Cs}}$ $D_e^{\text{Cs}} = 7.60 \times 10^{-7} (F_D^{\text{Cs}})^{2.09} (R^2 = 0.83)$	
U(VI)	$F_D^{\text{U}} = 2\varepsilon (1 - 0.7C_{\text{cm}}) - 0.33C_{\text{пор}}^{\text{U}}$ $F_e^{\text{U}} = 6.53 \times 10^{-8} (F_D^{\text{U}})^{0.48} (R^2 = 0.41)$	$F_D^{\text{U}} = \varepsilon (1 - 0.5C_{\text{cm}}) + 3C_{\text{пор}}^{\text{U}}$ $D_e^{\text{U}} = 3.00 \times 10^{-6} (F_D^{\text{U}})^{6.80} (R^2 = 0.80)$
Se(IV)	$F_D^{\text{Se}} = \varepsilon (1 - 0.7C_{\text{cm}}) + 0.5C_{\text{пор}}^{\text{Se}}$ $D_e^{\text{Se}} = 2.29 \times 10^{-7} (F_D^{\text{Se}})^{1.36} (R^2 = 0.51)$	$F_D^{\text{Se}} = \varepsilon (1 - 0.2C_{\text{cm}}) + 0.5C_{\text{пор}}^{\text{Se}}$ $D_e^{\text{Se}} = 1.71 \cdot 10^{-7} (F_D^{\text{Se}})^{1.53} (R^2 = 0.40)$
Mo	$F_D^{\text{Mo}} = \varepsilon (1 - 0.7C_{\text{cm}}) + 0.33C_{\text{пор}}^{\text{Mo}}$ $D_e^{\text{Mo}} = 1.23 \times 10^{-7} (F_D^{\text{Mo}})^{0.52} (R^2 = 0.29)$	
Br	$F_D^{\text{Br}} = \varepsilon (1 - 0.5C_{\text{cm}}) - 0.5C_{\text{пор}}^{\text{Br}}$ $D_e^{\text{Br}} = 5.89 \times 10^{-7} (F_D^{\text{Br}})^{1.46} (R^2 = 0.63)$	
P	—	$F_D^{\text{P}} = \varepsilon (1 - 0.2C_{\text{cm}}) + 0.005C_{\text{пор}}^{\text{P}}$ $D_e^{\text{P}} = 6.11 \times 10^{-8} (F_D^{\text{P}})^{0.61} (R^2 = 0.73)$

небольшие изменения значений рН в диффузионных экспериментах могли повлиять на форму преобладающих частиц селена и урана в растворах, а разные частицы водного раствора для одного элемента обладают разными значениями коэффициентов диффузии.

Таким образом, новые данные по эффективным коэффициентам диффузии элементов РАО (P, Se, Br, Mo, Cs, U) в поровых растворах глинистых барьерных материалах, полученные с использованием метода сопряженных процессов, позволили уточнить численные модели диффузионного переноса в зависимости от пористости, минерального состава материалов и концентраций элементов в поровом растворе и подтвердили выявленные ранее закономерности диффузии элементов РАО из разных по солевому составу растворов. Эти результаты показали возможность и перспективность применения более сложных, чем ранние однофакторные модели [18], многофакторных феноменологических моделей диффузионного переноса, в которых учитываются, если не все возможные факторы, теоретически влияющие на диффузию [16], то основные и экспериментально подтверждаемые факторы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментов по сквозной диффузии радионуклидов и имитаторов элементов РАО в поровых растворах уплотненных глинистых материалов различного минерального состава из разных модельных сред — подземной воды и выщелата фосфатной матрицы, описанные выше и в ранее опубликованных работах [4, 5], показали, что диффузия может сопровождаться сопряженными процессами: растворения—осаждения твердых фаз и сорбции—десорбции элементов на физической поверхности твердых фаз. Растворение матрицы РАО может быть использовано

для совершенствования методики диффузионных экспериментов. Применение этого метода в проведенных экспериментах позволило поддерживать и даже увеличить концентрации селена, брома, молибдена, цезия, урана в источнике диффузионных ячеек, тем самым расширяя диапазон граничных условий и одновременно стабилизируя их в течение эксперимента, что особенно важно для сильно сорбирующихся и легко осаждающихся элементов.

Новые результаты, полученные благодаря предложенному методу, позволили уточнить численные решения эмпирической модели диффузионного переноса элементов, построенной на основе расчета общего фактора диффузии в зависимости от пористости и содержания смектита в глинистых материалах, а также концентраций элементов в поровом растворе. Были подтверждены выявленные ранее закономерности диффузии разных элементов РАО из разных по солевому составу растворов: чувствительными элементами к составу диффузионной системы оказались селен и уран, а нечувствительными элементами — тритий (вода), цезий, молибден и бром. Это объясняется особенностями строения и физико-химических свойств частиц этих элементов в водных растворах. Предложенные численные модели для прогноза диффузионного переноса элементов РАО в поровых растворах глинистых материалов могут быть использованы для расчетов миграции радионуклидов через защитные инженерные барьеры безопасности и горные породы в условиях объектов захоронения и консервации РАО.

Перспективным направлением для продолжения изучения диффузии элементов в глинистых материалах является расширение круга техногенно-геохимических систем, определяемых как составом других кондиционных матриц для РАО (боросиликатные, цементные матрицы, солевой плав), так и геохимичес-

кими особенностями глинистых материалов защитных барьеров и вмещающих горных пород. Другим перспективным направлением является изучение таких возможных сопряженных процессов, как реакции между растворенными частицами, окислительно-восстановительные и электрохимические реакции в растворе и на фазовых границах, биохимические реакции.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garcia-Gutierrez M., Cormenzana J.L., Missana T., Mingarro M., Molinero J. // J. Iber. Geol. 2006. Vol. 32. N 1. P. 37.
2. Wolfrum C., Lang H., Moser H., Jordan W. // Radiochim. Acta. 1988. Vol. 44/45. P. 245.
3. Lee C.-P., Hu Y., Chen D., Wu E., Wang Z., Wen Z., Tien N.-C., Yang F., Tsai S.-C., Shi Y., Liu Y.-L. // Materials. 2021. Vol. 14. N 22. P. 7056.
4. Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 364.
5. Martynov K.V., Zakharova E.V. // Radiochemistry. 2024. Vol. 66. N 2. P. 212–226.
6. Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушников В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поляков А.С., Тертерин Э.Г. // Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / Под ред. А.А. Вашмана, А.С. Полякова. — М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. — 172 с.
7. Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). — М.: ИГЕМ РАН, 2017. — 384 с.
8. Абрамов А.А., Большов Л.А., Дорофеев А.Н., Игин И.М., Казаков К.С., Красильников В.Я., Линге И.И., Трохов Н.Н., Уткин С.С. // Радиоактивные отходы. 2020. №1 (10). С. 9.
9. Мартынов К.В., Захарова Е.В. // Радиоактивные отходы. 2023. № 2 (23). С. 63.
10. Oscarson D. W., Hume H. B., Sawatsky N. G., H. Cheung S. C. // Soil Sci. Soc. Am. J. 1992. Vol. 56. N 5. P. 1400.
11. Lee J.O., Cho W.J., Hahn P.S., Park H.H. // J. Korean J. Korean Nucl. Soc. 1994. Vol. 26. N 2. P. 285.
12. Wu T., Li J., Dai W., Xiao G.-P., Shu F.-J., Yao J., Su Y.-L., Shi L. // Sci. China Chem. 2012. Vol. 55. P. 1760.
13. Tachi Y., Yotsuji K. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. Vol. 132. P. 75.
14. Fukatsu Y., Yotsuji K., Ohkubo T., Tachi Y. // Appl. Clay Sci. 2021. Vol. 211. Art. 106176.
15. Tsai T.-L., Tsai S.-C., Chang D.-M., Cheng W.-H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 330. P. 1317.
16. Wang C., Myshkin V. F., Khan V. A., Panamareva A. N. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331. P. 3401.
17. Wang Z., Wang H., Li O., Xu M., Guo Y., Li J., Wu T. // Appl. Geochem. 2016. Vol. 73. P. 1.
18. Ochs M., Lothenbach B., Wanner H., Sato H., Yui M. // J. Contam. Hydrol. 2001. Vol. 47. P. 283.

Method of Coupled Processes in Studying Diffusion of Radioactive Waste Elements in the Pore Solution of Clay Materials

K. V. Martynov* and E. V. Zakharova

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia
*e-mail: mark0s@mail.ru

Received April 5, 2024; revised July 4, 2024; accepted July 5, 2024

A method of coupled processes was proposed to maintain concentrations in the model leachate of the radioactive waste phosphate matrix, which served as a source of elements in the study of through-diffusion of P, Se, Br, Mo, Cs, and U in the pore solution of compacted clay materials. The method consisted in adding an leachable solid phase to the solution in the source chamber of the diffusion cell. The use of this method made it possible to stabilize the boundary conditions and expand the range of element concentrations in the source chamber of diffusion cells. The new as-obtained data on the effective diffusion coefficients of radioactive waste elements in clay rocks were used to refine the empirical models of diffusion transfer. It is shown that in different geochemical systems (model groundwater and phosphate glass leachate) for some elements (Br, Mo, Cs) it is possible to use unified models in the form of effective diffusion coefficients as a function of factors influencing this process: sample porosity, smectite content in the sample, and concentration of radionuclide (element) in pore solution, while for Se and U, diffusion models for various geochemical systems differ. The specificity of diffusion behavior of elements is associated with structural features and physicochemical properties of particles of these elements in aqueous solutions.

Keywords: radioactive waste, underground disposal, phosphate matrix, groundwater, leaching, protective barrier, clay rock, pore solution, diffusion, sorption, precipitation

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ $^{239,240}\text{Pu}$ В ВОДЕ КАСПИЙСКОГО МОРЯ ПО СОРБЦИОННО-ДИФФУЗИОННОЙ МОДЕЛИ ПОГЛОЩЕНИЯ РАДИОНУКЛИДА ДОННЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ

© 2024 г. Н. А. Бакунов*, А. О. Аксенов

Арктический и антарктический научно-исследовательский институт, 199397 Санкт-Петербург, ул. Беринга, д. 38

*e-mail: nik.bakunov@yandex.ru

Получена 07.02.2024, после доработки 27.05.2024, принята к публикации 03.06.2024

По сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида донными отложениями водоема с коэффициентами распределения (K_d) 50×10^3 и диффузии (D) 0.1×10^{-7} см²/с рассчитано содержание глобального $^{239,240}\text{Pu}$ в воде Каспийского моря (1996–2056 гг.). Выпадение глобального $^{239,240}\text{Pu}$ на море принято близким к найденному экспериментально для среднеширотного пояса страны – 60 Бк/м². При плотности выпадения плутония на поверхность водоема 58 Бк/м² его запас в море Q на 1964 г. равен 21.9 ТБк. На 1996 г. концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в воде Каспийского моря по опыту определена на уровне ~20 мкБк/л, а расчетом по модели – 17.8 мкБк/л. За ~30-летний период миграции глобального $^{239,240}\text{Pu}$ около 93% радионуклида перешло из водной фазы в грунты дна. По данным расчета, концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в воде моря (1996–2056 гг.) снижалась с 17.8 до 10.5 мкБк/л, а запас $^{239,240}\text{Pu}$ в воде моря – с 6.3 до 3.7% от выпадения на водоем. К верификации результатов исследования привлекали независимый метод, использующий данные мониторинга ^{90}Sr в воде Каспийского моря и отношения в воде концентраций $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$. Между этими оценками концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ в воде моря (2017–2020 гг.) наблюдалось удовлетворительное согласие.

Ключевые слова: $^{239,240}\text{Pu}$, вода, концентрация, сорбция, диффузия

DOI: 10.31857/S0033831124040123

Миграции и поведению $^{239,240}\text{Pu}$ в водах Мирового океана уделялось значительное внимание из-за дам-пинга радиоактивных отходов в моря и проведения в них ядерных испытаний [1–4]. Высокотоксичные радионуклиды $^{239,240}\text{Pu}$ относятся к долгоживущим с полупериодами распада $T_{\text{физ}}$ 2.4×10^4 и 6.5×10^3 лет соответственно. Поэтому необходимо располагать знаниями закономерностей их миграции в системах водосбор-водоем и накопления в глубоководных озерах и в морях средиземноморского типа, принимающих речной сток.

Актуальность изучения миграции плутония в водоемах не ограничивается $^{239,240}\text{Pu}$, так как среди компонентов радиоактивного загрязнения природных сред может присутствовать ^{241}Pu с $T = 14$ лет с его дочерним радионуклидом ^{241}Am . Определения радионуклидов Pu глобальных выпадений в воде глубоких озер и морей средиземноморского типа (Балтийское, Черное моря) [5–9] относятся к редким наблюдениям, выполненным через ~7–30 лет после поступления $^{239,240}\text{Pu}$ в водоемы. Поэтому о реальном изменении содержания Pu в воде глубоководных озер и морей средиземноморского типа можно судить лишь приближенно. Уровень глобального $^{239,240}\text{Pu}$ в глубоководном ($H_{\text{ср}} = 84$ м) оз. Мичиган [5] в 1972–1975 гг. составил 20 мкБк/л. По единичным наблюдениям в водах Балтийского моря

(1984–1985 гг.) и в Ладожском оз. (1991 г.) концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ составили 7–22 и 20 мкБк/л соответственно [7, 8]. В глубоком ($H_{\text{ср}} = 16$ м) финляндском оз. Пяйянне в 1986–1987 гг. загрязнение вод $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{241}Pu характеризовалось концентрацией 13 и 800 мкБк/л соответственно [9]. Из морских и океанических вод [1–3, 10–12] $^{239,240}\text{Pu}$ мигрировал в грунты дна быстрее, чем радионуклиды ^{90}Sr и ^{137}Cs . Эти радионуклиды в морской среде имеют химические аналоги в виде элементов Ca и K, способствующих удержанию ^{90}Sr и ^{137}Cs в водной фазе. $^{239,240}\text{Pu}$ сорбировался из морских вод взвесью и грунтами дна с коэффициентами распределения K_d $n \cdot (10^3–10^4)$ л/кг [13]. $^{239,240}\text{Pu}$ накапливался в верхнем слое (0–2 см) морских донных отложений [1–3, 7, 10, 12, 14, 15] и слабо мигрировал в толщу грунтов.

Изучение миграции глобального $^{239,240}\text{Pu}$ в Каспийском море проводилось в два этапа. На первом этапе по литературным данным уточнялось физико-химическое состояние Pu в воде и донных отложениях водоемов. Сведения о химических формах плутония в донных отложениях водоемов ограничены [2, 12, 16–19]. Результаты первого этапа работы использовались во втором – определении концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ в водах Каспийского моря с применением сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида донными отложениями водоема.

Материалом исследования послужили данные редких экспериментальных определений $^{239,240}\text{Pu}$ в водах Балтийского и Каспийского морей [7, 11], в глубоких пресных водоемах [5, 6, 8, 9], а также результаты изучения физико-химического состояния Pu в почвах и донных отложениях [12, 16–19].

Актуальность исследования определяется высокой токсичностью радионуклидов Pu, длительным временем жизни и отсутствием надежных долгосрочных прогнозов миграции Pu в экосистемах морей и океана после захоронения в них радиоактивных отходов. Каспийское море, как замкнутый морской водоем, является удобным объектом исследования, так как позволяет исключить влияние стока или обмена вод с океаном на миграцию $^{239,240}\text{Pu}$ и его запасы в экосистеме моря.

Задача исследования сводилась к определению содержания $^{239,240}\text{Pu}$ в воде Каспийского моря с применением сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида грунтами дна. До 1995–1996 гг. отсутствовали экспериментальные определения $^{239,240}\text{Pu}$ в водах этого водоема [11]; нет и более позднего контроля Pu в водах моря. Обращение к расчетной оценке загрязнения $^{239,240}\text{Pu}$ вод бессточного моря представлялось целесообразным, так как ни одно из 5 государств, владеющих его водным ресурсом, не проводит мониторинга $^{239,240}\text{Pu}$.

Конспективно остановимся на отдельных характеристиках Каспийского моря, влияющих на загрязнение моря долгоживущими радионуклидами и на длительную миграцию их в водоеме. Плотность выпадения глобального $^{239,240}\text{Pu}$ на поверхность моря принята равной 58 Бк/м^2 , что близко к оценке в среднелинотном поясе северного полушария 60 Бк/м^2 [4, 18]. Каспий при северной границе 47° с.ш. расположен ниже этого пояса. Здесь на почвы водосборов глобального $^{239,240}\text{Pu}$ выпало меньше. Роль поступления глобального $^{239,240}\text{Pu}$ в Каспийское море с поверхностным стоком за ~ 70 лет низка, так как сток не превышает сотой доли процента запаса $^{239,240}\text{Pu}$ на водосборе. В море система течений обеспечивает хороший обмен вод между северным, средним и южным регионами водоема. За 36 лет завершается обмен между поверхностными и глубинными водами моря [20, 21]. Средняя глубина Каспийского моря равна $\sim 180 \text{ м}$, площадь — 374 тыс. км^2 , объем вод — 78.2 тыс. км^3 . Эти характеристики в маловодные и полноводные периоды водоема подвержены изменениям.

Выпадения глобального $^{239,240}\text{Pu}$ в ~ 1958 – 1964 гг. пришлось на маловодный период Каспия. Запасы вод северного, среднего и южного районов моря оцениваются в < 0.5 , ~ 34 и $\sim 66\%$ общего. Соленость моря не превышает 13‰ . В глубоких районах моря донные отложения представлены глинистыми илами, а на мелководье — песками и ракушкой. Воды Каспийского моря характеризуются повышенным pH (8.2 – 8.4), большим, чем в океане. Содержание $^{239,240}\text{Pu}$ в воде за 32 года (1964 – 1996 гг.)

снизилось от максимального в 1964 г. до более низкого в $\sim 20 \text{ мкБк/л}$ к 1996 г.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сорбционно-диффузионная модель поглощения радионуклида дном водоема, разработанная В.М. Прохоровым [22, 23], использовалась в прогнозах концентрации ^{90}Sr , а позднее ^{137}Cs [24, 25] в воде озер. Ее привлечение к определению $^{239,240}\text{Pu}$ в водах Каспийского моря сдерживалось крайней ограниченностью данных по коэффициентам сорбции (K_d , л/кг) и диффузии (D , $\text{см}^2/\text{с}$) Pu в системе вода–донные отложения опресненных морей. Донные отложения (ДО) представляют собой сложный гетерогенный сорбент. При его взаимодействии с загрязненной водой сорбция зависит от K_d отдельных компонентов сорбента и парциального вклада (по массе) компонента в составе сорбента [3]. Сорбционные свойства компонентов ДО уменьшаются от мелких фракций ила и глины к более крупным — песку, ракушки, гальки. Илы слагают толщи отложений на дне водоемов, они же обладают высокой емкостью поглощения химических элементов. Частицы ила в качестве примеси присутствуют в других компонентах ДО. В водоемах роль илов является определяющей в миграции искусственных радионуклидов. Илы стали основным депо долгоживущих литофилов ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{237}Np среди грунтов водоемов [1–3, 25]. Коэффициенты диффузии $^{239,240}\text{Pu}$ в ДО чаще всего определялись в модельных краткосрочных опытах [2, 12]. Нами по опытным данным послойного распределения $^{239,240}\text{Pu}$ в кернах илов Белого моря и Ладожского оз. [26, 27] были рассчитаны коэффициенты диффузии плутония. Коэффициенты диффузии D в грунтах рассчитывали с использованием выражения [28]

$$D = b[(\ln \varepsilon) 4t], \quad (1),$$

где $b = (x_2)^2 - (x_1)^2$; $\varepsilon = C_1/C_2$; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; x_1 и x_2 — произвольно взятые слои профиля концентраций $^{239,240}\text{Pu}$ с отметками слоя, см; C_1 и C_2 — концентрации $^{239,240}\text{Pu}$, соответствующие слоям x_1 и x_2 ; t — время миграции, с. С целью характеристики диффузии на всем пути миграции $^{239,240}\text{Pu}$ индивидуальные значения D для слоев керна усредняли. К датам мониторинга время миграции глобального $^{239,240}\text{Pu}$ грунтах Белого моря и Ладожского озера составило ~ 28 и 44 лет. Образцы илов в Белом море были взяты с глубин 290 и 127 , а в Ладожском озере — 67 и 55 м соответственно [26, 27]. Коэффициенты диффузии для алевритовых илов Белого моря составили 2.0×10^{-8} – $5.8 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, а Ладожского озера — 6.8×10^{-9} – $1.1 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ [27]. В краткосрочных (~ 1.6 года) модельных опытах [29] с влагонасыщенной почвой (100% полевой влагоёмкости) коэффициент диффузии $^{239,240}\text{Pu}$ составил $(0.18$ – $0.09) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Почвенные растворы от таковых донного грунта моря отличались солевым

составом и низким рН 4.5–5.5. Для миграции плутония в ДО Каспийского моря значение коэффициента диффузии принималось близким к верхней границе диапазона $D 1.0 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ морского грунта. В сорбционно-диффузионной модели [22, 23] параметры сорбции K_d и диффузии D радионуклида относятся к его заряженной форме, сорбируемой взвесью и грунтами дна.

Плутоний в составе раствора промышленных отходов, взаимодействующих с горными породами и почвами [17], присутствовал в катионной, анионной и незаряженной формах. В растворах химические формы зависят от состояния плутония, которое может изменяться от Pu(III) до Pu(VI). Кроме того, в растворах плутонию в состоянии Pu(IV) свойственно диспропорционирование [2, 3, 12, 16].

При дампинге плутония в воды Ирландского моря [15, 19] обнаружено присутствие радионуклида в состоянии валентности Pu(VI). Соленость вод Ирландского моря — 32–34.8‰ — в 3 раза выше, чем в Каспийском море. На частицах взвеси плутоний находился в состоянии Pu(III) и Pu(IV). В морской воде высока вероятность нахождения плутония в составе комплексных ионов состава PuO_2CO_3 и $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2$. Более высокое по сравнению с Мировым океаном значение рН 8.2–8.4 вод Каспийского моря позволяет предположить присутствие Pu в составе упомянутых комплексов. Для вод Ирландского моря коэффициент сорбции $K_d^{239,240}\text{Pu(V, VI)}$ составил 10^3 – 10^4 л/кг, а для $^{239,240}\text{Pu(III, IV)}$ — 10^5 – 10^6 л/кг. С учетом диапазона значений $K_d^{239,240}\text{Pu}$ для Ирландского моря и рекомендуемых значений для морских водоемов [13] для Каспийского моря принято $K_d = 50 \times 10^3$.

Концентрация радионуклида в воде U_t при больших временах сорбции донными отложениями водоема [23, 25] определяется из выражения

$$U_t/U_0 = H/K_d \sqrt{(\pi D t)}, \quad (2)$$

где U_0 и U_t — концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ в воде исходная и на время t соответственно, H — средняя глубина водоема, K_d — коэффициент распределения $^{239,240}\text{Pu}$ 50×10^3 , D — коэффициент диффузии $^{239,240}\text{Pu}$ $0.1 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ в донных отложениях, t — время. По условию постоянства коэффициентов K_d и D на значительном отрезке времени (годы) концентрация U_t равна

$$U_t = H U_0 / K_d \sqrt{(\pi D t)}. \quad (3)$$

Выражение (2) отвечает условию больших времен сорбции радионуклида ДО. Его оценка проводится по формуле (4) с расчетом показателя $y^2 \geq 10.5$, отвечающего основному условию применения формулы (2) для расчета U_t :

$$y^2 = K_d^2 D t / H^2. \quad (4)$$

При определении U_t допускается, что начальная концентрация U_0 отвечает условию быстрого загрязнения радионуклидом всего объема вод:

$$U_0 = Q/V, \quad (5)$$

где U_0 — концентрация в воде на t_0 , Q — запас радионуклида в объеме вод на время t_0 , V — объем водоема. Из-за большого полураспада $T_{\text{физ}}^{239}\text{Pu}$ и ^{240}Pu распад плутония можно было пренебречь.

Для Каспийского моря показатели площади, средней глубины и объема вод принимались равными $376.3 \times 10^3 \text{ км}^2$, 180 м и $78.2 \times 10^3 \text{ км}^3$. При плотности выпадения глобального $^{239,240}\text{Pu}$ 58 Бк/м² на поверхность водоема его запас $Q = 21.9 \text{ ТБк}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета $^{239,240}\text{Pu}$ в воде Каспийского моря по сорбционно-диффузионной модели (3) будут сравниваться с данными экспериментальных наблюдений за содержанием плутония в водах водоема в 1995–1996 гг., выполненных коллективом авторов [11]. Кроме данных этого опыта, других наблюдений за содержанием $^{239,240}\text{Pu}$ в водах моря нет. Конспективно остановимся на описании этого опыта и полученном результате. Исследования загрязнения $^{239,240}\text{Pu}$ вод Каспия [11] проведены на 12 станциях, расположенных с юга на север по маршруту, близкому к средней линии моря, разделяющий водоем на западную и восточную части. Из-за неодинакового загрязнения Pu поверхностных и глубинных вод среднего и южного регионов моря запас $^{239,240}\text{Pu}$ в работе [11] оценивали с учетом содержания $^{239,240}\text{Pu}$ в вертикальном профиле станций наблюдений. Поверхностные воды из среднего и южного Каспия в 1995–1996 гг. содержали $^{239,240}\text{Pu}$ в 2–3 раза меньше, чем воды на глубинах 200–600 м. Здесь уровни $^{239,240}\text{Pu}$ достигали 20–40 мкБк/л. Средняя концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в воде Каспийского моря с учетом разного содержания по глубине моря оценена в ~20 мкБк/л. При такой концентрации запас $^{239,240}\text{Pu}$ в объеме вод ~7% от выпадения на море. За 32 года (1964–1996 гг.) миграции около 93–94 % $^{239,240}\text{Pu}$ перешло из водной фазы моря в грунты дна.

Определение концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ в воде Каспийского моря по сорбционно-диффузионной модели (3) выполнено при $K_d = 50 \times 10^3$, $D = 0.1 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и экспозиции 32 года (1964–1996 гг.). Опытное значение $^{239,240}\text{Pu}$ на 1996 г. — ~20 мкБк/л [11] — немного выше расчета по модели — 17.8 мкБк/л (табл. 1). За время миграции (1964–1996 гг.) условная концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в воде моря $U_0 = 278 \text{ мкБк/л}$ на t_0 уменьшилась в 14 раз. Снижение содержания $^{239,240}\text{Pu}$ в воде произошло на фоне полного обмена поверхностных и придонных вод моря. В Каспийском море их обмен завершается за ~28 лет [21]. Расчет $^{239,240}\text{Pu}$ в воде с экспозицией 55 лет (1964–2019 гг.) показал

уровень в 13.6 мкБк/л. С 1996 по 2019 гг. концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в каспийской воде уменьшилась с 17.8 до 13.6 мкБк/л.

Проверка корректности определения плутония в воде Каспийского моря по сорбционно-диффузионной модели (1996–2056 гг.) встречает затруднения из-за отсутствия после 1996 г. наблюдений $^{239,240}\text{Pu}$ в водах моря. На основе опытной величины отношения [11] средних концентраций $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr} = 0.0027$ в воде Каспийского моря (1995–1996 гг.) и более поздних наблюдений за ^{90}Sr в море [30] нами были определены концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ (табл. 2). Цель этой процедуры сводилась к проверке сходимости определения концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ в воде моря по модели (табл. 1) с независимой оценкой, использующей опытные значения концентраций ^{90}Sr в воде моря. Уровни ^{90}Sr в воде Каспийского моря [30] в 2017, 2018 и 2019 гг. составили 3.88, 4.78 и 3.31 Бк/м³ при среднем 3.99 ± 0.74 Бк/м³ и вариации среднего 18.6%. Изменение во времени 1996–2019 гг. отношения $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ (табл. 2) учитывалось поправкой на распад ^{90}Sr . На 2016 г. (табл. 1) концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в воде, рассчитанная по модели, равна 14.0 мкБк/л. Это значение близко к нижней границе диапазона концентраций плутония, определенных по отношению $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ и содержанию ^{90}Sr [30] в воде моря (табл. 2). В условиях вариабельности уровней ^{90}Sr в море (2017–2019 гг.) получаем приближенное значение средней концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ 18.0 ± 3.3 мкБк/л. Определение по сорбционно-диффузионной модели (3) концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ в воде Каспийского моря на срок ~55 лет удовлетворительно согласовалось с независимой оценкой. При длительной миграции плутония (1964–2056 гг.) ожидается снижение его концентрации до 10.5 мкБк/л. В каспийских водах останется не более 3.7% плутония от выпадения на водоем. После мониторинга $^{239,240}\text{Pu}$ [11] в водах Каспийского моря (1995–1996 гг.) прошло 27 лет. Этот интервал времени несоизмерим с $T_{\text{физ}}$ радионуклидов Pu и временем, в течение которого радионуклиды Pu будут поступать с водосбора в бессточный водоем.

Каспийскому бессточному морскому водоему с площадью водосбора 3.1×10^6 км² необходим периодический мониторинг $^{239,240}\text{Pu}$ с целью прогноза (сотни лет) последствия продолжающейся миграции радионуклидов Pu с водосбора и накопления их в экосистеме моря.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По сорбционно-диффузионной модели поглощения радионуклида дном водоема определено содержание $^{239,240}\text{Pu}$ в водах Каспийского моря при коэффициенте распределения плутония $K_d = 50 \times 10^3$ и диффузии $D = 0.1 \times 10^{-7}$ см²/с. Плотность выпадения глобального $^{239,240}\text{Pu}$ на поверхность моря принята равной 58 Бк/м². На 1996 г. по расчету и

Таблица 1. Концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ в воде моря и запас в объеме вод, данные расчета по уравнению (3)

Дата	$^{239,240}\text{Pu}$ в воде, мкБк/л и запас	
	мкБк/л	запас, % от выпадения
1996	17.8	6.3
2006	15.5	5.5
2016	14.0	5.0
2026	12.8	4.6
2036	11.9	4.2
2046	11.1	4.0
2056	10.5	3.7

Таблица 2. $^{239,240}\text{Pu}$ в воде моря, данные расчета по отношению уровней $^{90}\text{Sr}/^{239,240}\text{Pu}$

Год	^{90}Sr в воде, Бк/м ³ [30]	Отношение $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$	$^{239,240}\text{Pu}$ в воде, мкБк/л
2017	3.88	0.0044	17.1
2018	4.78	0.0045	21.7
2019	3.31	0.0046	15.3

опыту содержание $^{239,240}\text{Pu}$ в водах моря составила 17.8 и 20 мкБк/л соответственно. К этой дате запас $^{239,240}\text{Pu}$ в объеме вод составил ~7% от количества, выпавшего на водоем (21.9 ТБк). За 32 года миграции ~93% плутония перешло из водной фазы неглубокого моря ($H_{\text{ср}} = 180$ м) в грунты дна. К ~55-му году миграции $^{239,240}\text{Pu}$ в водах Каспийского моря (2019 гг.) ожидаемая концентрация радионуклида в воде составит 13.6 мкБк/л, а запас – 4.8% от выпадения на водоем. Определение концентрации $^{239,240}\text{Pu}$ в воде Каспийского моря по сорбционно-диффузионной модели согласовывалось с независимой оценкой, использующей данные мониторинга ^{90}Sr в море и отношения в воде радионуклидов $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$. Кумулятивный запас $^{239,240}\text{Pu}$ в донных отложениях Каспия и его водосборе стал тысячелетним источником поддержания низких концентраций радионуклида в воде и экосистеме водоема.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивинцев Ю.В., Вакуловский С.М., Васильев А.П., Высоцкий В.П., Губин А.Т., Данилян В.А., Кобзев В.И., Крышев И.И., Лавковский С.А., Мазокин В.А., Никитин А.И., Петров О.И., Пологих Б.Г., Скорик Ю.И. Техногенные радионуклиды в морях, омывающих Россию. М.: ИздАт, 2005. 624 с.

2. Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде. Радиоэкология после Чернобыля / Под ред. Ф. Уорнера и Р. Харрисона. М.: Мир, 1999. 508 с.
3. Громов В.В., Москвин А.И., Сапожников Ю.А. Техногенная радиоактивность Мирового океана. М.: Атомэнергоиздат, 1985. 272 с.
4. Hardy J.E., Krey P.V., Volchok H.L. // Nature. 1973. Vol. 241 P. 444–445.
5. Edgington D.N., Robbins J.A. // Impact of Nuclear Releases into the Aquatic Environment. Vienna: IAEA, 1975. P. 245–260.
6. Nikitin A.T., Tsaturov Yu.S., Chumichev V.B., Valetova N.K., Katrich I.Yu., Berezchnoy V.I., Kabanov A.I., Pegoev N.N. // The 4th Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic. Edinburg, 1999. P. 181–183.
7. Саксен Р., Илус Э., Синкко К., Съёблом Л., Ойала Я., Лазарев Л.Н., Геденов Л.И., Гритченко Э.Г., Иванова Л.М., Тишков В.П. Исследование радиоактивного загрязнения Балтийского моря в 1984–1985 гг. М.: ЦНИИатоминформ, 1988. 24 с.
8. Агапов А.М., Бельский М.И., Гаврилов В.М., Гритченко Э.Г., Иванова Л.М., Конопаткин А.С., Лебедев Е.Д., Орлова Т.А., Пантелеев Ю.А., Плехов В.С., Степанов А.В., Тишков В.П., Тишкова Н.А., Цветков О.С. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 4. С. 370–374.
9. Ikaheimoinen T.K., Saxen R. // Boreal Environ. Res. 2002. Vol. 7. P. 99–104.
10. Горяченкова Т.А., Емельянов В.В., Казинская И.Е., Барсукова К.В., Степанец О.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 3. С. 264–267.
11. Орегиони Б., Гостауд Ж., Фам М.К., Повинец П.П. // Водные ресурсы. 2003. Т. 30. № 1. С. 94–99.
12. Трансурановые элементы в окружающей среде / Под ред. У.С. Хансона. М.: Энергоатомиздат. 1985. 344 с.
13. Sediment K_d s and Concentration Factors for Radionuclides in the Marine Environment. Vienna: IAEA, 1985. P. 74.
14. Матишов Д.Г., Матишов Г.Г. Радиационная экологическая океанология. Апатиты: КНЦ РАН, 2001. 417 с.
15. Nelson D.M., Lovett M.B. Nature. 1978. Vol. 276. P. 599–601.
16. Марков В.К., Мясоедов В.Ф. // Радиохимия. 1975. № 5. С. 778–786.
17. Бессонов А.А., Шилов В.П. // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 6. С. 515–520.
18. Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф., Павлоцкая Ф.И., Френкель В.Я. // Атом. энергия. 1992. Т. 72. Вып. 6. С. 593–604.
19. Лукашенко С.Н., Эдомская М.А. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2021. Т. 61. № 4. С. 394–424.
20. Зонн И.С. Каспийская энциклопедия. М., 2004. 401 с.
21. Ферронский В.И., Брезгунов В.С., Власова Л.С., Поляков В.А., Фрелих К., Ружанский К. // Водные ресурсы. 2003. Т. 30. № 1. С. 15–38.
22. Прохоров В.М. // Атом. энергия. 1966. № 5. С. 448–449.
23. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. Физико-химические механизмы и моделирование. М.: Энергоиздат, 1981. 96 с.
24. Коноплев А.В., Булгаков А.А., Жирнов В.Г., Бобовникова Ц.И., Кутняков И.В., Сиверина А.А., Попов В.Е., Вирченко Е.П. // Метеорология и гидрология. 1998. № 11. С. 78–87.
25. Бакунов Н.А., Большаков Д.Ю., Макаров А.С. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 3. С. 271–275.
26. Rissanen K., Ikaheimonen T.K., Nielson S.P., Matishov D.G., Matishov G.G. // The Third Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic. Tromse, Norway, June 1–5, 1997. Vol. 2. P. 222–224.
27. Бакунов Н.А., Большаков Д.Ю., Правин С.А., Макаров А.С. // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 1. С. 92–98.
28. Поляков Ю.А. Радиоэкология и дезактивация почв. М.: Атомиздат, 1970. 303 с.
29. Иванов Ю.А., Кашипаров В.А., Левчук С.Е., Зварич С.И. // Радиохимия. 1996. Т. 38. Вып. 3. С. 272–277.
30. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств. Ежегодник. Обнинск: НПО «Тайфун», Гидрометеиздат, 2018, 2019, 2020.

Determination of $^{239,240}\text{Pu}$ in Caspian Sea Water Using the Sorption–Diffusion Model of the Radionuclide Uptake by Bottom Sediments

N. A. Bakunov* and A. O. Aksenov

Arctic and Antarctic Research Institute, St. Petersburg, 199397 Russia

**e-mail: nik.bakunov@yandex.ru*

Received February 7, 2024; revised May 27, 2024; accepted June 3, 2024

The content of global $^{239,240}\text{Pu}$ in Caspian sea water (1996–2056) was calculated using the sorption–diffusion model of the radionuclide uptake by bottom sediments with the distribution coefficient $K_d = 50 \times 10^3$ and diffusion coefficient $D = 0.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. The $^{239,240}\text{Pu}$ global fallout on the sea was assumed to be equal to the experimental value for the mid-latitude belt of Russia, 60 Bq/m^2 . At the plutonium fallout density on the sea surface of 58 Bq/m^2 , its inventory in the sea Q as of the year 1964 is 21.9 TBq. In 1996, the experimentally determined $^{239,240}\text{Pu}$ concentration in Caspian sea water was $\sim 20 \text{ }\mu\text{Bq/L}$, and the calculation by the model gives $17.8 \text{ }\mu\text{Bq/L}$. During the ~ 30 -year migration of global $^{239,240}\text{Pu}$, about 93% of the radionuclide passed from the aqueous phase to bottom soils. According to the calculations, the $^{239,240}\text{Pu}$ concentration in the seawater in the period 1996–2056 will decrease from 17.8 to $10.5 \text{ }\mu\text{Bq/L}$, and the $^{239,240}\text{Pu}$ inventory in the seawater, from 6.3 to 3.7%, of the fallout value. The results were verified using an independent method for ^{90}Sr monitoring in Caspian sea water and determining the $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ concentration ratio in the water. The results of estimating the $^{239,240}\text{Pu}$ concentrations in the seawater (2017–2020) by these two methods reasonably agree with each other.

Keywords: $^{239,240}\text{Pu}$, water, concentration, sorption, diffusion



Егоров Юрий Вячеславович (31.03.1933–31.10.2024)

31 октября 2024 года скончался Юрий Вячеславович Егоров, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой радиохимии (1974–1999 гг.), декан физико-технического факультета (1976–1986 гг.) Уральского федерального университета, Екатеринбург. Он окончил физико-технический факультет Уральского политехнического института им. С.М. Кирова, Свердловск (1957 г.). Специальность «инженер-технолог» приобрёл на кафедре химии и технологии редких элементов (ХТРЭ, заведующий кафедрой — проф. Е.И. Крылов) и в проблемной лаборатории Минсредмаша, п/я 329 под руководством основателя Уральской радиохимической школы проф. С.А. Вознесенского. В 1957–1959 гг. — инженер-исследователь п/я 329; с 1959 г. — аспирант, доцент, профессор, заведующий кафедрой радиохимии (1974–1999 гг.), одновременно профессор кафедры «Теория и методика естественнонаучного образования» созданного при его деятельном участии Областного института развития регионального образования. Ю.В. Егоров — специалист в области технологии радиоактивных элементов, радиохимии, радиоаналитики и радиоэкологии, научной методологии. Им сформулирована аквакислотная теория сорбции микроэлементов гидроксидами, нашедшая применение в технологиях концентрирования радиоактивных микрокомпонентов, получении особо чистых веществ, обезвреживании жидких радиоактивных отходов. Основные труды посвящены проблемам состояния радионуклидов в растворах, теории межфазного распределения, синтезу селективных сорбентов (метод

апплицирования, тонкослойные неорганические сорбенты). Он автор оригинальных курсов радиохимии, физической химии сорбционных систем, химии редких элементов, курса общей, прикладной и социальной экологии, радиоэкологии. В последние годы Ю.В. Егоров читал лекции по логике, методологии и истории науки. Им подготовлены 26 кандидатов наук, пятеро из которых (Ю.И. Сухарев, Н.Д. Бетенеков, Л.М. Шарыгин, Е.В. Поляков, В.П. Ремез) стали докторам наук в области сорбционных процессов и радиохимии. Он автор более 200 печатных работ, в том числе 5 монографий, двух справочников, 37 свидетельств на изобретения и патентов, член редколлегии научных журналов «Радиохимия» (1975–2004 гг.) и «Аналитика и контроль» (с 1997 г.). Ю.В. Егоров удостоен званий Заслуженного деятеля науки РФ (1996), Ветерана атомной энергетики и промышленности (1999) и Почётного профессора УГТУ-УПИ (2001). Награждён медалью «Ветеран труда» (1986) и медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени (2004), нагрудным знаком «За отличные успехи в работе» (в области высшего образования, 1979 г.), нагрудным знаком «Академик И.В. Курчатов» (2009), Почётными грамотами Минвуза РСФСР (1983, 1984 гг.) и Федерального агентства по атомной энергии (Росатом, 2007). Ю.В. Егоров останется в нашей памяти талантливым, обаятельным учёным, его глубокие знания и личные качества будут и далее оказывать влияние на его учеников, последователей, научную молодёжь.

Редколлегия журнала «Радиохимия»