

Ю.П. Давыдов

ОСНОВЫ радиохимии



Ю.П. Давыдов

ОСНОВЫ радиохимии

*Допущено
Министерством образования
Республики Беларусь
в качестве учебного пособия
для студентов учреждений
высшего образования
по химическим специальностям*



Минск
«Вышэйшая школа»
2014

УДК 544.58(075.8)
ББК 24.13я73
Д13

Рецензенты: кафедра радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета Белорусского государственного университета (*В.И. Гергалов*); доктор технических наук, профессор, академик *А.А. Михалевич*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или любой ее части не может быть осуществлено без разрешения издательства.

Давыдов, Ю. П.
Д13 Основы радиохимии : учеб. пособие / Ю. П. Давыдов. – Минск : Вышэйшая школа, 2014. – 317 с. : ил.
ISBN 978-985-06-2395-9.

Излагаются вопросы истории общей и прикладной радиохимии; показана роль российских ученых в развитии явления радиоактивности, а затем и научных исследований по радиохимии. Рассматриваются соосаждение радионуклидов с солями, адсорбция радионуклидов сорбентами различной природы, экстракция радионуклидов из растворов. Особое внимание уделяется формам нахождения радионуклидов в растворах. Освещены прикладные аспекты радиохимии – вопросы дезактивации и переработки жидких радиоактивных отходов, образующихся главным образом при эксплуатации атомных электростанций.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов учреждений высшего образования, а также широкого круга химиков-исследователей и химиков-производственников.

**УДК 544.58(075.8)
ББК 24.13я73**

ISBN 978-985-06-2395-9

© Давыдов Ю.П., 2014
© Оформление. УП «Издательство
“Вышэйшая школа”», 2014

ВВЕДЕНИЕ

Открытие, исследование и применение явления радиоактивности – одно из выдающихся событий прошлого века. Событие это настолько значимое, что XX век стали называть атомным веком. Самые современные отрасли промышленности, в первую очередь атомная энергетика и связанная с ней атомная промышленность, обязаны своим возникновением радиоактивным атомам. Радиохимия – одна из тех новых отраслей знаний, которые в большой степени определили научный и технический прогресс XX в.

Целью радиохимии является изучение химических и физико-химических свойств радиоактивных элементов (радионуклидов), методов их выделения, концентрирования и очистки. Эта наука исследует свойства радиоактивных изотопов с помощью их ядерных излучений. Характерной особенностью радиохимии является то, что она изучает состояние и законы поведения ультрамалых количеств вещества и имеет собственные методы исследования.

Радиохимии принадлежит ведущая роль в технологии получения и изучении физико-химических свойств и поведения в различных средах новых элементов и новых изотопов, которые находят применение в самых различных областях науки и техники. Если в начале XX в., к моменту зарождения радиохимии, было известно всего несколько десятков естественно-радиоактивных элементов и их изотопов, то сейчас их более 1500, включая значительное число изотопов искусственных элементов.

Открытие деления атомного ядра привело к созданию и испытанию ядерного и термоядерного оружия. Нарботка делящихся материалов, развитие атомной энергетики вызвали необходимость создания радиохимической переработки облученных материалов, выделения и определения целевых компонентов.

Настоящее время характеризуется преимущественным развитием ядерной энергетики, темпы которого имеют тенденцию к дальнейшему росту. Интенсивность развития атомной энергетики во многом зависит от эффективного решения проблем, связанных с безопасностью эксплуатации АЭС и охраной окружающей среды от образующихся радионуклидов.

Среди многих проблем радиоэкологии, возникших перед человечеством в последние годы, постоянное внимание обще-

ственности привлекает радиоактивное загрязнение окружающей среды. Для контроля загрязнения природной среды радионуклидами и прогнозирования их поведения в экосистемах наряду с информацией об общем содержании радионуклидов и закономерностях их распределения необходимо знать, в каких формах они находятся, что в основном определяет физико-химические свойства и миграционную способность радионуклидов в системах «почва – растения», «почва – поверхностные и грунтовые воды», «вода – взвеси – донные отложения». Этот непростой вопрос еще мало изучен, что связано в первую очередь с трудностями методического характера.

Данные о формах нахождения радионуклидов в объектах окружающей среды позволяют получить дополнительную информацию об источниках поступления радионуклидов в биосферу – выявить изотопные и неизотопные носители с целью оптимизации радиоэкологических исследований, разработки моделей физико-химических процессов с участием радионуклидов (сорбции, гидролиза, коллоидообразования, окислительно-восстановительных процессов), разработки моделей локального поведения радионуклидов (т.е. двух- и трехмерных моделей их гидродинамической и гидрохимической миграции), прогнозирования глобального изменения радиационной ситуации в регионе, а также разработки комплексного плана реабилитации природных вод и почв.

На основе исследования форм нахождения радионуклидов в водах были разработаны эффективные технологии очистки этих вод, успешно реализована идея интенсификации удаления из загрязненных вод на оксигидратах железа и алюминия гидролизующихся радионуклидов с введением в процесс коагуляции добавок природных и синтетических сорбентов. В результате эффективность очистки воды от широкого спектра радионуклидов была увеличена в десятки раз.

Знание форм нахождения радионуклидов в растворах необходимо для эффективности решения проблемы очистки от радионуклидов любых растворов, образующихся при эксплуатации атомных электростанций: очистки радиоактивных вод первого контура АЭС, очистки вод спецпрачечных, очистки растворов, образующихся при дезактивации атомных электростанций, и т.д.

Трудности решения вопросов очистки растворов от радионуклидов заключаются в многообразии форм нахождения радионуклидов в растворах. Это гидратированные катионы, мо-

ноядерные и полиядерные гидроксокомплексы, гетероядерные комплексы, истинные коллоидные частицы и псевдоколлоиды, где каждая форма радионуклида имеет индивидуальные свойства – адсорбцию, способность проходить через мембрану, проницаемую для ионов, экстракцию, ионный обмен и др.

Согласно Указу Президента Республики Беларусь от 12.11.2007 № 565 «О некоторых мерах по строительству атомной электростанции» и Постановлению Совета Безопасности Республики Беларусь от 31.01.2008 № 1 «О развитии атомной энергетики в Республике Беларусь», в Беларуси начато строительство атомной электростанции. Республика крайне заинтересована в том, чтобы эксплуатация станции АЭС не сопровождалась проблемами радиологического, экономического и социального характера, связанными с радиоактивными отходами как неизбежным следствием производства электроэнергии на АЭС.

В настоящем учебном пособии рассматриваются история развития учения о радиоактивности, основные этапы становления радиохимии и перспективы ее развития, обсуждаются особенности радиохимии и проблемы, связанные с проведением радиохимических исследований, а также общие закономерности поведения радионуклидов. Наиболее подробно анализируются данные о формах нахождения радионуклидов в растворах различного состава, в том числе в присутствии комплексообразователей и посторонних катионов, показана их роль в разработке современных и эффективных методов очистки растворов от радионуклидов. Освещаются вопросы обращения с радиоактивными отходами, представлены источники их образования, способы дезактивации различных объектов и проблемы, возникающие при очистке отработанных дезактивирующих растворов и других жидких радиоактивных отходов, в том числе образующихся при эксплуатации атомных электростанций, определены задачи и основные направления радиоэкологических исследований.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам лаборатории В.М. Сацкевич, Н.И. Вороник, В.В. Тороповой, А.В. Радкевичу, В.С. Лабко за помощь при подготовке рукописи к изданию.

ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ УЧЕНИЯ О РАДИОАКТИВНОСТИ

1.1. Открытие радиоактивности и естественных радиоактивных элементов

После открытия рентгеновского излучения французский ученый А. Пуанкаре выдвинул гипотезу о том, что испускание рентгеновских лучей связано с флуоресценцией. Проверая данную гипотезу, французский ученый А. Беккерель исследовал фотографическое действие через бумагу активированных солнечным светом кристаллов солей урана. В ходе работы было установлено, что урановая соль даже без воздействия солнечного света обладает свойством испускать излучение, проникающее через черную бумагу. Вот как описывает это открытие сам Беккерель: «Некоторые из опытов были подготовлены в среду 26 февраля и в четверг 27 февраля, но так как в эти дни солнце светило не все время, а с промежутками, то я не стал проводить подготовленные эксперименты, и положил пластинки обратно в темный ящик, оставив кристаллы урановой соли в том же положении. Так как в следующие дни солнце не показывалось, я проявил пластинки 1 марта, ожидая получить очень слабые изображения. В противоположность этому получились очень интенсивные силуэты. Гипотеза, которая приходит на ум, заключается в предположении, что эти излучения подобны невидимым лучам, испускаемым флуоресцирующими веществами, с той лишь разницей, что длительность этого излучения бесконечно больше длительности видимых излучений, испускаемых такими телами». Так в начале 1896 г. благодаря счастливой случайности было открыто явление, названное позднее Марией Кюри радиоактивностью.

В первый момент после опубликования это событие не вызвало особенно сильного интереса и привлекло внимание только небольшого числа ученых, среди которых были Пьер и Мария Кюри. М. Кюри приступила к изучению нового явления в декабре 1897 г. Ионизационным методом она произвела точное измерение интенсивности излучения урана и, кроме того, показала, что аналогичное излучение испускается торием, между тем как другие исследовавшиеся элементы дали отрицательный результат. При измерении излучения урановых минералов М. Кюри заметила, что активность их намного

превышает ожидаемую в соответствии с содержанием в них урана. Такой странный результат можно было объяснить, допустив, что в данных минералах содержится примесь, излучающая сильнее, чем уран. П. и М. Кюри совместно взялись за задачу выделения этой гипотетической примеси. Единственным известным свойством последней было испускание излучения. Это свойство они назвали радиоактивностью.

Радиоактивность (от лат. *radius* – луч, *āktīvus* – действенный) – спонтанное превращение неустойчивых изотопов одного химического элемента в изотопы другого элемента, сопровождающееся излучением.

В своих поисках П. и М. Кюри пользовались методом, который и на сегодняшний день остался основным в радиохимии. Они обрабатывали минерал следующим образом: проводили операции химического разделения раствора на фракции, а затем измеряли активность различных фракций, чтобы определить, в какой из них сконцентрировалось радиоактивное вещество. В июле 1898 г., через шесть месяцев после начала работы, ученые сообщили об открытии *полония*, названного так в честь Польши – родины М. Кюри; затем, в декабре 1898 г., – об открытии *радия*. Эти новые элементы были получены лишь в очень малых концентрациях, однако их активность являлась значительной. Для того чтобы приготовить чистый радий, П. и М. Кюри потребовалось еще много лет работы в трудных, из-за недостатка материальных средств, условиях.

Открытие полония и радия положило начало широким научным исследованиям в этой области, к которым приступили кроме французских также английские, немецкие и австрийские ученые. С исключительной быстротой получали новые научные данные. Работы А. Беккереля, П. и М. Кюри, Э. Резерфорда и других ученых показали, что радиоактивные вещества могут испускать три вида излучений: α -лучи (альфа-лучи), представляющие собой ядра атомов гелия, несущие по два положительных заряда; β -лучи (бета-лучи) – электроны с отрицательным зарядом, аналогичные катодным лучам; γ -лучи (гамма-лучи) – электромагнитное излучение, аналогичное рентгеновским лучам. Ученые обнаружили также уменьшение с течением времени активности некоторых радионуклидов. Химическими методами были открыты долгоживущие радионуклиды, а посредством физических методов – короткоживущие элементы. Изменение активности радионуклидов обычно

характеризуют периодом полураспада, т.е. временем, в течение которого активность уменьшается наполовину.

В 1901 г. в числе других гипотез о природе радиоактивности предложено интерпретировать радиоактивность как явление, связанное с атомным превращением, и в 1903 г. теория радиоактивных превращений Э. Резерфорда и Ф. Содди облекла эти предположения в законченную форму. П. Кюри в 1903 г. открыл количественный закон снижения радиоактивности, введя понятие периода полураспада, и показал его независимость от внешних условий. Исходя из этого, он предложил использовать период полураспада как эталон времени для установления возраста земных пород. В том же году П. Кюри вместе с А. Лабордом обнаружили самопроизвольное выделение тепла солями радия, что явилось первым наглядным свидетельством существования атомной энергии. Ф. Содди ввел понятие периода полураспада. Ф. Содди (в 1911 г.) и независимо от него К. Фаянс (в 1913 г.) сформулировали правило смещения в периодической системе Д.И. Менделеева. При α -распаде порядковый номер радионуклида смещается на два места влево, а при β -распаде – на одно место вправо.

П. и М. Кюри обнаружили в 1899 г. световое и химическое действие излучений. В 1901 г. П. Кюри и А. Беккерель сообщили о том, что излучение, испускаемое ампулой с радием, вызывает ожоги; в том же году французский медик А. Данло впервые попытался использовать это излучение в медицинских целях. В 1904 г. французский промышленник А. де Лис, основываясь на методах П. и М. Кюри и А. Дебьерна, организовал добычу радия.

Открытие радиоактивности нашло широкий отклик даже вне научной среды. Хотя энергия, выделяемая радиоактивными элементами, по абсолютной величине очень мала, но, выделяемая в расчете на атом, она огромна: каждая α -частица обладает такой же большой кинетической энергией, какую получила бы при ускорении ее в электрическом поле с разностью потенциалов в несколько миллионов вольт. Можно подсчитать, что при полном распаде 1 г радия выделяется такое же количество теплоты, как при сгорании 500 кг угля, однако для выделения половины этой теплоты потребовалось бы 2000 лет. Тем не менее стало ясно, что атомы некоторых элементов способны выделять огромную энергию и что эта энергия может приобрести большое значение после того, как удастся ее освободить.

Существенный вклад в изучение радиоактивности внесли и русские ученые. Уже в 1896 г. профессора военно-медицинской академии Н.Г. Егоров и Л.А. Гертуні воспроизвели опыты А. Беккереля. В 1900 г. И.И. Боргман (профессор Петербургского университета), подтверждая работы М. Кюри, нашел прямую зависимость интенсивности излучения урана от его содержания в изучаемых объектах, а ранее (в 1897 г.) он обнаружил способность этих лучей вызывать термолюминесценцию. В том же году профессор Московского университета А.П. Соколов разработал метод определения радия по выделяющемуся радону. Этот метод находит практическое применение и в наше время. Г.Н. Антонову принадлежит честь открытия в 1911 г. урана-У (^{231}Th) в ряду актиноурана, а также выделение и исследование в ряду урана-238 RaD (^{210}Pb) и RaE (^{210}Bi). В.А. Бородовский провел исследования поглощения β -лучей. Результаты этой работы были опубликованы в 1910 г. в монографии «Поглощение бета-лучей радия». Л.С. Коловрат-Червинский изучал в лаборатории М. Кюри условия выделения эманации из различных солей, содержащих радий. К числу его учеников и помощников принадлежит известный физик-ядерщик Л.В. Мысовский.

Интенсивно проводилось исследование радиоактивности российских минералов, минеральных вод, грязей и атмосфер (И.А. Антипов, И.Б. Берсукер, А.П. Грузинцев, П.П. Орлов, А.П. Соколов, Н.А. Умов и др.). Параллельно шло изучение химии и превращений химических элементов. В 1897–1907 гг. П.Г. Меликов и Л.В. Писаржевский получают надурановую кислоту, С. Лордкипанидзе – фторнадурановую кислоту, Л.А. Чугаев и Н.А. Орлов – галогениды, сульфаты и оксалаты четырехвалентного урана, А.М. Васильев синтезирует гидрат нитрата уранила.

Одним из первых значение открытия радиоактивности понял академик В.И. Вернадский. В своем историческом выступлении на заседании Академии наук в 1910 г. он сказал: «... теперь перед нами открываются в явлениях радиоактивности источники новой энергии, в миллионы раз превышающие все те источники сил, какие рисовались человеческому воображению». В том же году в записке «О необходимости исследований радиоактивных минералов Российской империи» он писал: «По мере того как мы углубляемся в явления радиоактивности, их значение становится для нас все более важным. Мы сознаем неизбежность колоссальных изменений ус-

ловий человеческого существования, если только человек овладеет радиоактивными явлениями, хотя бы в той мере, в какой он овладел силой пара и электричества. Здесь характер открывающихся перед человеком возможностей в случае даже своего частичного осуществления должен самым могущественным образом отразиться на общественной и государственной жизни». Сейчас мы видим, насколько справедливы были слова В.И. Вернадского.

Открытие радиоактивности показало, что представление о неизменности атомов химических элементов неверно, так как атомы радиоактивных элементов в результате радиоактивного распада превращаются в атомы других химических элементов. С открытием в 1919 г. Э. Резерфордом искусственного превращения элементов, а в 1934 г. искусственной радиоактивности и получением в дальнейшем ядерных реакций у всех химических элементов было показано, что атомы одного элемента можно при определенных условиях превратить в атомы другого элемента.

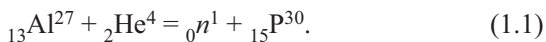
1.2. Открытие искусственной радиоактивности

Первые попытки искусственного получения радионуклидов путем ядерных превращений были предприняты вскоре после открытия радиоактивности. Размеры атомов в то время были уже известны, однако предполагалось, согласно модели Томсона, что атомы имеют вид сферы, в которой положительные и отрицательные заряды занимают весь объем. Можно было думать, что ядерные превращения довольно легко вызвать с помощью излучений, обладающих достаточно большой энергией. Однако для этого требовались мощные средства, так как все попытки алхимиков и химиков разрешить эту задачу потерпели крушение. Используя излучения большой энергии, испускаемые радиоактивными веществами, можно было надеяться с немалой вероятностью на то, что удастся вызвать глубокие изменения в атомах. Многочисленные эксперименты для получения радионуклидов путем облучения различных веществ α -, β - и γ -лучами, а также катодными и рентгеновскими лучами всегда давали отрицательные результаты. Применявшиеся методы исследования не были достаточно чувствительны для обнаружения искусственно-радиоактивных элементов, которые могли получаться в отдельных случаях.

В 1930 г. В.А. Амбарцумян и Д.Д. Иваненко показали, что ядро не может, как считалось в то время, состоять из протонов и электронов, что электроны, вылетающие из ядра при бета-распаде, рождаются в момент распада и что кроме протонов в ядре должны присутствовать некие нейтральные частицы.

В том же году В. Боте и Г. Беккер, работавшие в Германии, обнаружили, что если высокоэнергетичные альфа-частицы, испускаемые полонием-210, попадают на некоторые легкие элементы, в особенности на бериллий или литий, образуется излучение с необычно большой проникающей способностью. Сначала считалось, что это гамма-излучение, но выяснилось, что оно обладает гораздо большей проникающей способностью, чем все известные гамма-лучи, и результаты эксперимента не могут быть интерпретированы таким образом. Важный вклад сделали в 1932 г. И. Кюри и Ф. Жолио. Они показали, что если это неизвестное излучение попадает на парафин или любое другое соединение, богатое водородом, образуются протоны высоких энергий. Само по себе это ничему не противоречило, но численные результаты приводили к нестыковкам в теории. Позднее в том же 1932 г. английский физик Дж. Чедвик провел серию экспериментов, в которых показал, что гамма-лучевая гипотеза несостоятельна. Он предположил, что это излучение состоит из незаряженных частиц с массой, близкой к массе протона, и произвел серию экспериментов, подтвердивших данную гипотезу. Эти незаряженные частицы были названы нейтронами (от лат. *neutral* и суффикса *-on*). Опять же в 1932 г. Д.Д. Иваненко и затем В. Гейзенберг высказали догадку, что атомное ядро состоит из протонов и нейтронов.

В дальнейших исследованиях И. Кюри и Ф. Жолио показали, что под действием α -частицы полония появляются нейтроны (${}_0n^1$) во фторе, алюминии и натрии. В связи с этим возникла трудность в написании ядерных реакций, так как захват α -частицы (${}_2\text{He}^4$), сопровождаемый выбрасыванием нейтрона, во всех случаях приводил к образованию атома изотопа, не существующего в природе. Например, при облучении алюминия ${}_{13}\text{Al}^{27}$ α -частицами образуется изотоп фосфора ${}_{15}\text{P}^{30}$. Изотопы принято обозначать символом химического элемента, к которому они принадлежат, с массовым числом M наверху и атомным номером Z внизу. Соответствующая ядерная реакция может быть записана следующим образом:



Превращения же, наблюдавшиеся до тех пор, всегда приводили к образованию известного устойчивого ядра, поэтому трудно было сделать предположение, которое в настоящее время кажется вполне естественным, что изотопы, не наблюдающиеся в виде устойчивых атомов, могут представлять собой радиоактивные атомы.

После открытия К. Андерсоном положительного электрона (позитрона) И. Кюри и Ф. Жолио показали, что испускание нейтронов алюминием и бором при облучении их α -частицами сопровождается испусканием позитронов (β^+) и что испускание позитронов не прекращается при удалении источника α -частиц, а ослабевает аналогично излучению радионуклида. Таким образом, стало ясно: атомом, образующимся при ядерном превращении алюминия, несомненно, является $_{15}\text{P}^{30}$. Однако этот неустойчивый атом не распадается мгновенно, он представляет собой радиоактивный атом (радиофосфор) с периодом полураспада 3 мин, превращающийся путем испускания позитрона в устойчивый изотоп кремния $_{14}\text{Si}^{30}$. И. Кюри и Ф. Жолио показали также, что в боре образуется радиоактивный азот $_{7}\text{N}^{13}$, испускающий β^+ -частицы (позитроны), а в магнии – два радионуклида, один из которых испускает частицы β^+ , а другой – частицы β^- . Несмотря на короткие периоды полураспада радиофосфора и радиоазота, удалось отделить их химическим путем от алюминия и бора, в которых они образовались, и дать первое химическое доказательство искусственных превращений. И. Кюри и Ф. Жолио высказали также мысль, что все частицы, вызывающие ядерные превращения (протоны, дейтроны и нейтроны), могут быть использованы для получения искусственно-радиоактивных элементов. Действительно, после этих первых опытов начались поиски искусственно-радиоактивных элементов путем облучения веществ различными частицами. Отовсюду стали поступать сообщения о получении новых радиоактивных атомов, являющихся изотопами известных устойчивых элементов. В частности, было обнаружено, что в результате работы циклотрона в Беркли (США) уже создано много радионуклидов в мишени циклотрона и в окружающих предметах. Э. Ферми с сотрудниками путем облучения различных элементов нейтронами получили искусственно-радиоактивные изотопы почти у всех химических элементов.

Успехи, достигнутые в области ядерной физики, тесно связаны с открытием и изучением новых радиоактивных изото-

пов. В частности, значительно облегчилось исследование искусственных ядерных превращений, так как способ образования и химическую природу радиоизотопов стало возможно изучать не только по частицам, вылетающим в момент ядерного превращения и в присутствии источника облучения, но и после облучения, вдали от источника облучения. Большая часть известных в настоящее время видов ядерных превращений была открыта при изучении искусственной радиоактивности. Помимо радиоактивности с испусканием α - или β -частиц, наблюдающейся у природных радиоизотопов, у искусственных радиоактивных изотопов обнаружены новые типы радиоактивности: бета-радиоактивность, электронный захват, альфа-распад, самопроизвольное (спонтанное) деление, а также ядерная изомерия.

В соответствии с вышеизложенным радиоактивность, наблюдающуюся у существующих в природных условиях изотопов, называют природной (естественной) радиоактивностью, а радиоактивность изотопов, полученных искусственным путем (посредством различных ядерных реакций), – искусственной радиоактивностью. Между природной и искусственной радиоактивностью принципиальной разницы не существует, так как свойства изотопа не зависят от способа его образования, и радиоактивный изотоп, полученный искусственным путем, ничем не отличается от того же природного изотопа.

1.3. Радионуклиды и различные типы радиоактивности

Некоторые элементы периодической системы элементов Менделеева не имеют ни одного устойчивого изотопа. Это относится к элементам с атомными номерами Z 43 и Z 61, а также ко всем элементам, расположенным в системе после висмута (Z 83). Уран (Z 92) и торий (Z 90) были открыты обычными химическими методами. Вскоре после открытия радиоактивных элементов урана и тория обнаружили еще несколько новых природных радиоактивных химических элементов, расположенных между висмутом и ураном: полоний (Z 84), радон (Z 86), радий (Z 88), актиний (Z 89). Позднее был также открыт протактиний (Z 91), а еще позднее франций (Z 87).

Впоследствии нашли способы создания посредством различных ядерных реакций искусственных изотопов для всех известных элементов. Кроме того, было открыто большое число новых химических элементов: технеций (Z 43), гомолог марганца, химические свойства которого лежат между свойствами марганца и рения; прометий (Z 61), принадлежащий к элементам редких земель – *лантаноидам*; астафин, или аstat (Z 85), являющийся высшим гомологом йода, химические свойства которого, однако, аналогичны скорее свойствам соседнего элемента полония; трансурановые элементы. Трансурановые элементы образуют ряд, который несколько аналогичен ряду элементов редких земель. Первые члены этого ряда – нептуний (Z 93), плутоний (Z 94) и америций (Z 95) – имеют те же валентности, что и уран, однако устойчивость низших валентностей возрастает с атомным номером. Кюрий (Z 96), берклий (Z 97) и калифорний (Z 98) ближе по своим свойствам к элементам редких земель; основная валентность этих элементов равна 3. Природные радиоактивные изотопы представлены небольшим числом долгоживущих изотопов различных элементов – ${}_{19}\text{K}^{40}$, ${}_{37}\text{Rb}^{87}$, ${}_{49}\text{In}^{115}$, ${}_{57}\text{La}^{138}$, ${}_{62}\text{Sm}^{147}$, ${}_{71}\text{Lu}^{176}$, ${}_{75}\text{Re}^{137}$ и некоторыми другими, а также двумя изотопами урана U^{235} и U^{238} и одним изотопом тория Th^{232} с их продуктами распада, образующими три радиоактивных семейства генетически связанных радионуклидов, распадающихся с испусканием α - или β -частиц. Семейство урана – радия происходит от U^{238} , период полураспада которого $4,5 \cdot 10^9$ лет. В него входит радий-226 с периодом полураспада 1600 лет, производным которого является эманация (радон-222) – радиоактивный газ, высший гомолог ксенона. Производные радона, называемые активными осадками, превращаются в Pb^{206} . Последним радиоактивным элементом этого семейства является полоний. Семейство актиния происходит от U^{235} , период полураспада которого $7 \cdot 10^3$ лет, и заканчивается Pb^{207} . Семейство тория происходит от Th^{232} , период полураспада которого $1,4 \cdot 10^{10}$ лет, и заканчивается Pb^{208} . Каждое из этих семейств включает изотоп радия, за которым следует изотоп эманации (радона) и активный осадок. Искусственные радиоизотопы радиоактивных элементов с $Z > 83$ относятся к этим же трем радиоактивным семействам, а также образуют четвертое радиоактивное семейство нептуния (изотопа ${}_{93}\text{Np}^{237}$), заканчивающееся на ${}_{83}\text{Bi}^{209}$. Чем тяжелее исходный изотоп,

тем длиннее образуемый им ряд генетически связанных изотопов. Конечными продуктами превращений всех изотопов этих радиоактивных рядов всегда являются стабильные изотопы $^{82}_{\text{Pb}}^{206}$, $^{82}_{\text{Pb}}^{207}$, $^{82}_{\text{Pb}}^{208}$, $^{83}_{\text{Bi}}^{209}$.

Среди изотопов трансурановых элементов изотоп нептуния $^{93}_{\text{Np}}^{237}$ имеет период полураспада $\sim 2 \cdot 10^6$ лет. Однако такой период полураспада оказывается все же очень небольшим по сравнению с возрастом Земли ($\sim 10^9$ лет), потому в природе этого элемента не существует. Из других известных трансурановых элементов обнаружены только следы долгоживущего изотопа плутония Pu^{239} , образующегося из изотопа урана U^{238} под действием нейтронов космических лучей, нейтронов, выбиваемых из атомных ядер α -частицами радиоактивных элементов, и нейтронов, образующихся при спонтанном делении U и Th. Вполне вероятно, что трансурановых изотопов с очень большим периодом полураспада не будет обнаружено вовсе, так как чем выше значение Z , тем менее устойчивы атомы по отношению к α -распаду или спонтанному делению.

Известны следующие основные типы радиоактивности: бета-радиоактивность, электронный захват, альфа-радиоактивность, спонтанное деление, а также ядерная изомерия.

Бета-радиоактивность и электронный захват. Бета-радиоактивность состоит в испускании атомным ядром β^- или β^+ -частиц. Атом с массовым числом M и атомным номером Z в результате β^- или β^+ -распада превращается в изобарный атом (т.е. атом с тем же массовым числом, но другой химической природы) с атомным номером соответственно $Z + 1$ или $Z - 1$. При электронном захвате отрицательный электрон, находящийся на одной из орбит электронной оболочки атома с атомным номером Z (K -, L -оболочка и т.д.), захватывается ядром, а атом превращается в изобар с атомным номером $Z - 1$. Атомы, у которых имеют место эти типы радиоактивности, называются β -неустойчивыми. Бета-радиоактивность и электронный захват обуславливаются превращением в ядре нейтрона в протон или протона в нейтрон.

Превращение нейтрона в протон сопровождается появлением электрона, который и излучается. Этот электрон является β^- -частицей. Исходя из условия сохранения энергии и *спина*, приходится допустить, что одновременно происходит испускание *антинейтрино*, т.е. нейтральной частицы, масса покоя которой должна равняться нулю или же быть очень малой по сравнению с массой электрона. Испускаемые электро-

ны дают непрерывный энергетический спектр. Это объясняется тем, что освобождаемая энергия распределяется между электроном и нейтрино в различных соотношениях.

Превращение протона в нейтрон может происходить с испусканием β^+ -частицы и нейтрино. Кроме того, оно может являться следствием захвата электрона из атомной оболочки, сопровождающегося испусканием нейтрино. Обычно захватывается электрон K -оболочки, иногда – электрон L - или M -оболочки. Вслед за электронным захватом происходит испускание рентгеновских лучей в результате заполнения новым электроном освободившегося энергетического уровня на оболочке; в результате наблюдается рентгеновское K -, L - (и т.д.) излучение образовавшегося атома.

Большая часть известных β -неустойчивых радиоактивных элементов превращается с периодами полураспада от $1,3 \cdot 10^{-2}$ с (^{12}N) до $2 \cdot 10^{13}$ лет. Можно предвидеть, что радиоактивные элементы с большим избытком нейтронов или протонов по сравнению с устойчивыми атомами должны иметь малые периоды полураспада, а ядра с очень большим избытком нейтронов не могут даже временно существовать как ядра радиоактивного элемента и должны распадаться тотчас после образования с испусканием одного из избыточных нейтронов или протонов. Поэтому число радиоактивных элементов, которые можно надеяться образовать, очень велико, но не безгранично.

Для всех известных элементов найдены β -неустойчивые изотопы, кроме самых тяжелых (Z 102, 103, 104), для которых β -радиоактивность пока не была отмечена. Энергия β -распада (E_β) ныне известных изотопов лежит в пределах от $E_{\beta^-} = 0,0186$ МэВ ($^3\text{H} \xrightarrow{\beta^-} ^3\text{He}$) до $E_{\beta^-} = 16,6$ МэВ ($^{12}\text{N} \xrightarrow{\beta^+} ^{12}\text{C}$). Энергия β -распада делится между тремя частицами – электроном (позитроном), антинейтрино (нейтрино) и ядром.

В случае электронного захвата предполагается, что вся энергия целиком сообщается нейтрино (за исключением той ее части, которая испускается в виде рентгеновского K -, L -излучения и т.д.). Однако наблюдать нейтрино весьма трудно, так как практически эта частица не взаимодействует с материей.

Энергия может освобождаться также в виде γ -лучей, которые возникают при переходе образовавшегося после β -распада возбужденного ядра в стабильное состояние.

У радионуклидов, испускающих β^+ -частицы, наблюдается также испускание фотонов, которые нельзя смешивать с γ -лучами, испускаемыми радионуклидами. Действительно, позитроны при поглощении в веществе аннигилируют с электронами, и в результате происходит исчезновение пары и возникает два фотона с энергией по 0,51 МэВ. Фотоны возникают не там, где расположен источник β^+ -излучения, а там, где останавливается позитрон.

Альфа-радиоактивность. Альфа-радиоактивность состоит в выбрасывании α -частицы ядром атома. Альфа-частица представляет собой ядро атома гелия с массовым числом 4 (${}^4_2\text{He}^{2+}$), несущее два положительных элементарных заряда. Поэтому, испуская α -частицу, радиоактивный элемент с массовым числом M и атомным номером Z превращается в изотоп с массовым числом $M4$ и атомным номером $Z2$.

Природа α -частиц впервые была установлена английским ученым Э. Резерфордом вычислением отношения их заряда к массе. Затем экспериментально было показано, что в α -радиоактивных веществах накапливается гелий. Альфа-распаду подвергаются преимущественно тяжелые элементы с порядковыми номерами больше 78 (Au^{197} , Bi^{214} , Bi^{210} и т.д.). Исключение в этом ряду составляет таллий, у которого нет ни одного изотопа α -излучателя. Известны и элементы со средней массой, подвергающиеся α -превращению. Примером могут служить природные изотопы Nd^{144} и Sm^{147} , а также искусственные изотопы редкоземельных элементов (Sm , Eu , Gd и т.д.).

Альфа-частицы природных радиоактивных элементов имеют энергию, значения которой иногда достигают 9 МэВ и даже больше. До 1929 г. считали, что α -частицы одного радиоактивного элемента имеют одинаковую энергию (т.е. спектр α -частиц моноэнергетический). Однако было установлено (в 1929 г.), что энергетические спектры α -частиц для большинства радиоактивных элементов имеют сложную структуру. Существование сложных спектров связано с тем, что образующиеся в результате распада новые ядра возбуждаются в различной степени. Снятие возбуждения происходит путем испускания γ -лучей, поэтому α -распад иногда сопровождается γ -лучами. Энергия α -частиц достигает 9 МэВ и несколько больше. Из теории известно, что для проникновения в ядро α -частица должна преодолеть потенциальный барьер высотой 25 МэВ. Такое несоответствие объясняется наличием

туннельного эффекта, который становится возможным преодолеть в результате того, что образующиеся внутри ядра α -частицы обладают волновыми свойствами. Благодаря этим свойствам α -частица становится способной проникать через потенциальный барьер ядра.

Альфа-частицы, образующиеся при распаде, вступают во взаимодействие с веществом среды. Это взаимодействие заканчивается либо рассеиванием энергии α -частиц с их превращением в атомы гелия, либо захватом α -частиц ядрами вещества среды, в результате чего протекает ядерная реакция. Ядерные реакции с α -частицами, не подвергшимися ускорению, чрезвычайно редки. Впервые такая реакция, приведшая к открытию искусственного превращения элементов, была осуществлена Э. Резерфордом. Она заключалась во взаимодействии α -частиц полония ^{210}Po с ядрами азота ^{14}N , в результате чего образовались ядра кислорода (^{14}O). Рассеяние энергии α -частиц происходит за счет их упругого и неупругого взаимодействия как с электронами атомов, так и с их ядрами. Рассеяние на ядрах в газовой среде наблюдалось в камере Вильсона, так как в этом случае происходило резкое изменение траектории полета α -частицы. Этот факт позволил Э. Резерфорду построить планетарную модель атома. Случаи рассеяния α -частиц на ядрах редки, и поэтому рассеяние осуществляется главным образом за счет взаимодействия α -частиц с атомными электронами, что приводит либо к возбуждению атомов и молекул вещества среды, либо к их ионизации. Возбуждение молекул чаще всего наблюдается для конденсированных веществ. Для многих веществ возбуждение приводит к люминесценции. Например, в сернистом цинке под действием α -частиц наблюдаются вспышки света (сцинтилляция). При прохождении через вещество α -частицы вызывают ионизацию, причем в результате одного акта ионизации образуется пара ионов (положительный ион и электрон). Электроны, образующиеся в результате ионизации, могут за счет большой кинетической энергии сами вызывать вторичную ионизацию. Такие электроны называют δ -лучами. На каждый акт ионизации при прохождении в воздухе α -частица расходует в среднем 34 эВ. Поэтому число актов ионизации, необходимой до полной остановки α -частицы, весьма велико и является постоянной величиной для частиц равной энергии в одном и том же веществе. Из этого следует, что пробег в одном и том же веществе для частиц с равной на-

чальной энергией имеет постоянное значение с точностью до статистических флуктуаций. Пробег представляет собой длину траектории частицы. Траектории для газовой среды обычно прямолинейны, так как α -частицы имеют большую массу и энергию по сравнению с взаимодействующими электронами. Поскольку пробег α -частиц с одной энергией в газах является величиной практически постоянной и измеримой, то для характеристики α -источателей ею пользуются для измерения пробега в воздухе при температуре 15 °С и давлении 760 мм рт. ст. Пробегом R_α (см) и энергией E_α (МэВ) устанавливается соотношение, известное как *закон Гейгера*:

$$R_\alpha = kE_\alpha^{3/2}, \quad (1.2)$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Следует отметить, что формула (1.2) описывает пробег α -частиц, имеющих энергию в диапазоне 3–7 МэВ. В данном случае коэффициент пропорциональности $k = 0,318$.

Пробег и энергия некоторых α -источателей даны в табл. 1.1.

Таблица. 1.1. Пробег в воздухе (R) и энергия (E) α -частиц некоторых радиоизотопов

α -Источатель	R , см	E , МэВ
^{232}Th	2,60	3,98
^{238}U	2,73	4,18
^{230}Th	3,19	4,68
^{226}Ra	3,39	4,77
^{222}Rn	4,12	5,49
^{214}Po	6,97	7,68
^{212}Po	8,62	8,78

Графическая характеристика каждого α -источателя может выражаться кривой Брэгга для газовой среды (рис. 1.1).

Кривая показывает, что ионизация газа усиливается с потерей энергии α -частицы и что не все частицы имеют одинаковый пробег.

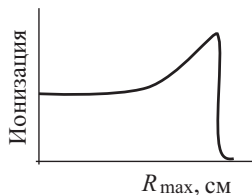


Рис. 1.1. Кривая Брэгга для α -частиц

Тяжелые α -частицы взаимодействуют в основном с атомными электронами и поэтому мало отклоняются от направления своего первоначального движения. Вследствие этого пробег α -частицы R измеряют расстоянием по прямой от источника частиц до точки их остановки. Обычно пробег измеряется в единицах длины (м, см, мкм) или в единицах длины, умноженной на плотность (г/см^2). Отклонение в значениях пробега составляет в среднем 3–4% и объясняется неизбежными статистическими флуктуациями количества отклонений и расхода энергии на акт ионизации. Пробег α -частиц в конденсированных веществах невелик и составляет доли миллиметра. Поток α -частиц полностью поглощается листом бумаги или тонким слоем алюминия (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Значения пробега α -частиц в некоторых средах

Среда	Пробег при энергии α -частиц, МэВ:			
	4	6	8	10
Воздух, см	2,5	4,6	7,4	10,6
Биологическая ткань, мкм	31	56	96	130
Алюминий, мкм	16	30	48	69

В зависимости от природы рассеивающей среды ионизация α -частицами может приводить и к химическим изменениям. Излучение химического взаимодействия является предметом радиационной химии. Укажем только, что α -излучение разлагает воду с образованием кислорода, водорода и его перекиси. Окрашивание стекла, фарфора и минералов под действием α -частиц также связано с химическими превращениями. Альфа-частицы оказывают сильное химическое действие на органические вещества и биологическую ткань. Известен также фотографический эффект α -излучения.

Новое ядро, образующееся в результате α -распада, испытывает отдачу, вследствие которой приобретает кинетическую энергию $\sim 0,1$ МэВ. Такой энергии достаточно для осуществления ионизации, а сами ядра обычно превращаются в однозарядные положительные ионы. Этим свойством пользуются для собирания продуктов распада на отрицательно заряженных поверхностях (эманирование).

Результатом рассеяния энергии α -частиц, кроме химического действия, может быть электромагнитное излучение

и выделение тепла. Например, из 1 г радия, находящегося в равновесии с ближайшими продуктами распада, выделяется 124,7 кал/ч.

Спонтанное деление. Спонтанное деление, наблюдающееся лишь у наиболее тяжелых атомов, состоит в распаде ядра на два осколка со средними массовыми числами. Так как в тяжелом атоме избыток нейтронов над протонами намного превосходит нейтронный избыток в устойчивых атомах со средней массой, то это деление сопровождается испусканием от 2 до 3 нейтронов. Сумма массовых чисел и сумма зарядов ядер атомов обоих осколков и испускаемых нейтронов равны массовому числу и заряду начального ядра. Изотопы, получающиеся в результате деления, обладают избытком нейтронов по сравнению с устойчивыми изотопами и испытывают последовательный ряд β^- -распадов. Некоторые из радионуклидов, образующихся в результате радиоактивных β^- -превращений, испускают нейтроны в течение приблизительно 1 мин после деления.

Энергия, освобождаемая при расщеплении атома на два осколка со средними массами, составляет около 160 МэВ. Эта энергия в основном выделяется в виде кинетической энергии двух осколков атома, разлетающихся под действием сил электростатического отталкивания. Хотя реакция сопровождается выделением весьма большого количества энергии, однако спонтанное деление происходит исключительно редко. Квантовая механика предсказывает вероятности спонтанного деления тяжелых ядер, порядок которых соответствует вероятностям, наблюдаемым в действительности. Вероятность самопроизвольного деления, наблюдающаяся до сих пор, соответствует периодам между $\sim 10^{17}$ лет и несколькими месяцами. Однако радиоактивные изотопы, испытывающие спонтанное деление, распадаются значительно быстрее, так как одновременно происходит α -распад.

1.4. Закон радиоактивного распада

Атомы радионуклида имеют некоторую вероятность распасться в течение определенного времени с испусканием какого-либо излучения. Закон радиоактивного распада – физический закон, описывающий зависимость интенсивности ра-

диоактивного распада от времени и количества радиоактивных атомов в данном образце:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N, \quad (1.3)$$

где dN – число распадов, прошедшее интервал времени dt пропорционально числу атомов N в образце.

Экспоненциальный закон. В математическом выражении (1.3) λ – постоянная распада, характеризующая вероятность радиоактивного распада за единицу времени и имеющая размерность с^{-1} . Знак минус указывает на убыль числа радиоактивных ядер со временем.

Решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (1.4)$$

где N_0 – начальное число атомов, т.е. число атомов для $t = 0$.

Таким образом, число радиоактивных атомов уменьшается со временем по экспоненциальному закону. Скорость распада, т.е. число распадов в единицу времени $I(t) = -\frac{dN}{dt}$, также падает экспоненциально. Дифференцируя выражение для зависимости числа атомов от времени, получаем

$$I(t) = -\frac{d}{dt}(N_0 e^{-\lambda t}) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = I_0 e^{-\lambda t}, \quad (1.5)$$

где I_0 – скорость распада в начальный момент времени ($t = 0$).

Таким образом, зависимость от времени, число нераспавшихся радиоактивных атомов и скорость распада описываются одной и той же постоянной λ .

Постоянная радиоактивного распада является основной характеристикой данного радионуклида. Распад радионуклида можно также характеризовать средним временем жизни τ атомов или же временем, необходимым для распада половины атомов, т.е. периодом полураспада T , который не зависит от числа первоначально имеющих атомов. Между этими величинами существуют следующие соотношения:

$$\tau = \frac{1}{\lambda}; \quad T_{1/2} = \tau \cdot \ln 2 = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (1.6)$$

Периоды полураспада выражаются в единицах времени — с, мин, ч, единицы измерения постоянных радиоактивного распада — с^{-1} , мин^{-1} и т.д.

Активность радионуклидов измеряется с помощью приборов для обнаружения излучений, показания которых пропорциональны числу испускаемых частиц (следовательно, и числу распадающихся атомов) и числу имеющихся атомов. Так как период полураспада T обратно пропорционален постоянной радиоактивного распада λ , то вещества с длинным периодом полураспада слабоактивны. Этим объясняется то, что, например, радиоактивность урана и тория удалось обнаружить лишь спустя много времени после открытия этих элементов. Измерить период полураспада радионуклида можно, измеряя уменьшение радиоактивности во времени. Если период полураспада данного радионуклида очень велик, то можно измерить число частиц, испускаемых за данное время, а число имеющихся атомов определить измерением массы или же другим способом. Отношение этих двух значений и дает постоянную радиоактивного распада радионуклида.

При измерении радиоактивности смеси радионуклидов изменение активности характеризуется суммой экспоненциальных членов, соответствующих различным веществам. Во многих случаях распад атомов одного радионуклида приводит к образованию атомов другого радионуклида, который, в свою очередь, может дать следующий радионуклид. Таким образом, получается ряд генетически связанных радиоактивных веществ. Если имеются вещества 1, 2, 3 и т.д. с периодами полураспада T_1 , T_2 , T_3 и т.д., то изменение числа атомов n -го вещества можно вычислить, решив систему n дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами. Например, в случае двух генетически связанных веществ 1 и 2, число атомов и радиоактивные постоянные которых равны соответственно N_1 , N_2 и λ_1 , λ_2 , имеем: число атомов N_2 , образующихся за время dt , равно $\lambda_1 N_1 dt$; число атомов N_2 , распадающихся за время dt , равно $\lambda_2 N_2 dt$, следовательно,

$$dN_2 = \lambda_1 N_1 dt - \lambda_2 N_2 dt, \quad (1.7)$$

где $N_1 = N_0 e^{-\lambda_1 t}$.

Решение этого уравнения получается в виде

$$N_2 = A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t}. \quad (1.8)$$

Аналогично в случае n генетически связанных веществ изменение числа атомов n -го вещества:

$$N_n = A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t} + \dots + A_n e^{-\lambda_n t}. \quad (1.9)$$

Коэффициенты $A_1 \dots A_n$ зависят от начального количества и от радиоактивных постоянных этих веществ. По истечении достаточно большого времени все эти экспоненциальные члены становятся пренебрежимо малыми по сравнению с членом, имеющим наименьший коэффициент λ . Можно видеть, что к этому времени все члены ряда, предшествующие веществу с таким коэффициентом, полностью распались, а атомы, образующиеся вслед за ним, распадаются в соответствии с периодом полураспада этого вещества. В данном случае говорят, что имеет место подвижное равновесие.

ГЛАВА 2. ОБЩАЯ РАДИОХИМИЯ

С открытием и практическим использованием явления радиоактивности наряду с ядерной физикой появилась новая отрасль химии – радиохимия. Термин «радиохимия» был введен А. Камероном (в 1910 г.) и Ф. Содди (в 1911 г.) и быстро завоевал популярность.

Целью этой новой отрасли химии является изучение химических и физико-химических свойств радиоактивных элементов (радионуклидов), методов их выделения, концентрирования и очистки. Для радиохимии характерно исследование свойств радиоактивных изотопов с помощью их ядерных излучений.

Выделение радиохимии как самостоятельной дисциплины вызвано, прежде всего, тем, что радионуклиды имеют ограниченное и часто весьма короткое время существования и поэтому нередко могут быть получены только в очень малых количествах порядка 10^{-7} – 10^{-14} г, а иногда в количестве нескольких атомов. Необходимость работать с ничтожно малыми концентрациями вещества заставляет учитывать такие несущественные для весовых концентраций явления, как адсорбция, невозможность образования веществом собственной фазы и т.п. В результате очень многие экспериментальные методы, широко используемые при работе с весовыми количествами вещества, оказывались непригодными для короткоживущих радионуклидов, и потребовалась разработка специальных приемов.

Существенной особенностью является то обстоятельство, что различные радионуклиды одного и того же элемента, характеризующиеся одними и теми же химическими свойствами, различаются радиохимически, поскольку каждому изотопу присущ свой вид радиоактивного превращения. Специфическими также являются способы получения того или иного изотопа, поскольку они сильно зависят от его происхождения и радиоактивных свойств. Кроме того, приходится учитывать, что радиоактивное вещество, распадаясь, непрерывно генерирует атомы дочернего элемента, а если последний тоже радиоактивен, то возникает целая гамма новых веществ.

Радиохимия дает возможность обнаружения и изучения свойств радиоактивных изотопов по их ядерным излучениям. Высокая чувствительность и специфичность радиометрических методов позволяют проводить с помощью радионукли-

дов некоторые исследования, не выполнимые методами неорганической химии.

Так как радиохимией обычно изучается состояние и поведение радиоактивных изотопов в ничтожно малых концентрациях, в радиохимических исследованиях химии, пожалуй, впервые столкнулись с проблемой состояния вещества в условиях крайнего разбавления. Вопрос о состоянии радиоактивных изотопов чрезвычайно важен, ведь именно химическое состояние определяет поведение радионуклидов в различных фазах. В настоящее время стало очевидным значение этих исследований, которые являются определяющими в развитии многих вопросов радиохимии и представляют к тому же значительный практический интерес. Если первоначально проблема крайних разбавлений была вызвана к жизни главным образом недоступностью большинства радионуклидов в весовых количествах, то теперь она стала актуальной в связи с задачами добычи ископаемых, находящихся в рассеянном состоянии, а также ввиду важной роли малых добавок некоторых веществ в технике и микроэлементах в биологии. Важно отметить, что именно благодаря радиоактивным свойствам изотопов область крайних разбавлений оказалась доступной исследованию. В этих случаях на передний план начинают выступать особенности радиоактивных изотопов, связанные с невозможностью выделения их в виде собственной твердой фазы и с резким проявлением адсорбционных свойств и т.д. Действительно, основная химическая операция – выделение какого-либо изотопа в твердую фазу в виде труднорастворимого соединения для очень малых концентраций радиоактивного изотопа – оказалась невозможной, и пришлось применить новый метод выделения – соосаждение с носителем.

Следует помнить, что весовое количество радиоактивных изотопов, которое можно одновременно выделить, зависит от продолжительности жизни данного изотопа. Радиоактивные изотопы, обладающие малым периодом полураспада, могут быть получены лишь в невесомых количествах. Так, ThC' (^{211}Po) с периодом полураспада $3 \cdot 10^{-7}$ с не может быть выделен в заметных количествах вследствие чрезвычайно малой продолжительности жизни. Наряду с этим можно назвать долгоживущие радиоактивные изотопы таких элементов, как уран, торий, самарий и др. Продолжительность их жизни очень велика, и они могут быть выделены в любых количе-

ствах. Время, необходимое для выделения долгоживущих радиоактивных изотопов, ничтожно мало по сравнению с длительностью их существования, и их распад не может мешать концентрированию.

Те радиоактивные изотопы, которые обладают большим периодом полураспада, изучаются наравне с прочими стабильными элементами. Основная же масса радиоактивных изотопов обладает такими периодами полураспада, при которых мы всегда имеем дело с ничтожно малыми концентрациями. Отсюда появилась необходимость изучить поведение вещества при «бесконечных» разведениях; при этом сами радиоактивные изотопы благодаря своим радиоактивным свойствам оказались удобными индикаторами для изучения данной области.

Первоначально возникли сомнения в применении обычных физико-химических законов к бесконечно разбавленным растворам. Сомнения эти обусловлены тем, что почти с самого начала работы с радиоактивными изотопами резко проявились некоторые особенности их поведения, связанные с ничтожно малыми концентрациями. Основные особенности поведения ничтожно малых концентраций радиоактивных изотопов приписывались их специфическим свойствам; однако дальнейшие исследования показали, что эти свойства присущи поведению веществ при ничтожно малых концентрациях, но не могли быть ранее обнаружены из-за отсутствия достаточно чувствительных методов. Например, при изучении поведения весовых концентраций вещества адсорбционные явления не обнаруживались, потому что, во-первых, для прямого их определения не было достаточно чувствительных методов, во-вторых, столь незначительные потери не могли быть замечены при определении всей массы вещества.

Важнейшей областью радиохимии является радиохимический анализ, в задачу которого входят идентификация, разделение, очистка и количественное определение радионуклидов в природных образцах, облученных мишенях и т.д. Для радиохимического анализа в отличие от общих приемов аналитической химии характерны специфические особенности, связанные с объектом изучения.

В большинстве случаев приходится считаться с тем обстоятельством, что благодаря радиоактивному распаду относительное содержание изотопов в смеси изменяется с течением

времени. Изменение содержания радионуклидов может быть вызвано и появлением дочерних продуктов радиоактивного распада. Сильно усложняют проведение анализа адсорбционные явления, высокая активность препаратов, короткое время жизни некоторых изотопов и, как правило, чрезвычайно сложный и многообразный состав исходного раствора, полученного после растворения облученной мишени. Специфичен также способ обнаружения и количественного определения радионуклидов путем регистрации их ядерных излучений.

В радиохимическом анализе используют достижения химии и аналитической химии в методах разделения и определения химических соединений: сокристаллизацию, сорбцию, электрохимические методы выделения, экстракцию, диализ, хроматографию. В настоящее время особенно широко применяют экстракционные и ионообменные методы, позволяющие быстро разделять компоненты раствора, в том числе элементы, обладающие близкими химическими свойствами.

Необходимо отметить, что радиоактивные изотопы могут иметь особенности по сравнению с обычными элементами, но лишь в момент их образования. Радиоактивные изотопы в момент их образования получили название «горячих» атомов. Представляется, что было бы уместным применить широко распространенный в химии термин «*in statu nascendi*», который полностью отражает сущность явления, так как в обоих случаях в момент образования атомов происходят изменения в их электронных оболочках, исчезающих со временем. Следует особо подчеркнуть, что в радиохимии приходится иметь дело с радиоактивными изотопами, которые образовались, поэтому все приведенные выше рассуждения об идентичности свойств радиоактивных изотопов к ним полностью приложимы. Свойства же атомов в момент их образования должны рассматриваться особо.

Появление особенностей в поведении радиоактивных изотопов при очень малых концентрациях не лишает их индивидуальных химических свойств. Вскоре после открытия радиоактивности возникло представление, что микроколичества вещества полностью подчиняются поведению макрокомпонента, но уже в 1911 г. Ф. Содди в работе «Химия радиоэлементов» писал: «Смутное предположение, что бесконечно малые количества радиоактивного вещества, подобно хамелеону, проявляют не собственные, а скорее свойства тех веществ, с которыми они смешаны, не нашло себе подтверждения».

Действительно, сохранение индивидуальных химических свойств элемента при любых ничтожно малых концентрациях является основным положением радиохимии.

Изучение поведения вещества в бесконечно разбавленных растворах необходимо не только для радиоактивных изотопов, но и для обычных элементов, находящихся в очень малых концентрациях. В настоящее время мы являемся свидетелями того, как все большую и большую роль начинают играть микроколичества вещества.

Проблема поведения вещества при его ничтожно малых количествах оказалась важной не только для использования малых количеств полезных ископаемых, но и для биологических, технических и других целей. Появилось много новых фактов биологического действия веществ в ничтожно малых количествах. Так, теперь известно вредное влияние на человеческий организм ряда элементов в чрезвычайно малых количествах, а также смертельное действие веществ, идеально очищенных от примесей. Во всех жизненных процессах вещества, присутствующие в ничтожно малых количествах (энзимы, гормоны, витамины), играют исключительно важную роль.

В технике также общепризнанна значительная роль примесей. «Чистота» полупроводников является решающим фактором при их техническом использовании. Современные исследования показали, что малые примеси некоторых веществ оказывают большое влияние на твердость и прочность металлов. Можно привести очень много примеров, подтверждающих роль ничтожно малых количеств вещества.

Таким образом, мы сейчас вступаем в эпоху бесконечно малых концентраций, и если бы эту область можно было изучить без помощи радиоактивных методов, то, наверное, создался бы специальный раздел физической химии о законах поведения вещества при бесконечно малых концентрациях. Но ввиду того, что эта область знания пока доступна изучению главным образом радиоактивными методами и является необходимой при работе с радиоактивными изотопами, она, естественно, составляет часть радиохимии. Результаты изучения законов поведения вещества в ничтожно малых концентрациях являются теоретической основой радиохимии.

Наряду с общими законами поведения микроколичеств вещества, не зависящими от радиоактивных свойств, имеются некоторые специфические радиохимические явления, связан-

ные с радиоактивным распадом, излучением и атомами отдачи. На основании вышеизложенного приходим к следующему определению.

Радиохимия есть область химии, в которой изучаются химические и физико-химические свойства радиоактивных изотопов. Характерной особенностью радиохимии является то, что она изучает состояние и законы поведения ультрамалых количеств вещества и имеет собственные методы исследования.

В настоящее время радиохимию условно можно разделить на три больших раздела: общую радиохимию, химию отдельных радионуклидов и прикладную радиохимию.

Общая радиохимия изучает общие закономерности поведения и свойства радиоактивных веществ при весьма малых (радиохимических) концентрациях их в растворах. На первых порах перед радиохимией встало много вопросов общего характера: зависят ли химические свойства различных изотопов радионуклида от их радиоактивности, сохраняют ли радионуклиды свою химическую индивидуальность при ничтожно малой концентрации и т.п.

Усилиями многих исследователей было установлено, что химические свойства радионуклидов не зависят от их радиоактивности. Ядерные излучения могут вызывать лишь течение побочных радиационно-химических процессов. Химические свойства радиоактивных и нерадиоактивных изотопов одного и того же элемента практически одинаковы. Крайне незначительная разница в поведении отдельных изотопов обусловливается различием их масс, но не разницей в химических свойствах.

Радионуклиды и при ничтожной концентрации сохраняют свою индивидуальность и не принимают свойств других элементов, присутствующих в растворах в больших количествах. Правильность этого положения была показана в работах Ф. Панета и К. Фаянса, Д. Стремхольма и Т. Сведберга по изучению соосаждения радионуклидов и подтверждена В.Г. Хлопиным и О. Ганом.

Основные физико-химические законы, установленные на весовых концентрациях, применимы и при радиохимических концентрациях. Они только часто упрощаются, переходя в предельные формы, справедливые для крайне малых концентраций растворенного вещества.

2.1. Соосаждение радионуклидов с носителями

Изучение законов распределения радионуклидов между различными фазами, и в частности законов соосаждения радионуклидов с осадками труднорастворимых солей, имеет особое значение. Так как из-за ничтожных концентраций радионуклиды в подавляющем большинстве случаев не могут образовать самостоятельную твердую фазу, то для их осаждения приходится прибавлять к раствору носитель – устойчивый элемент, по возможности близкий по химическим свойствам к радионуклиду. При осаждении носителя с ним соосаждается и радионуклид.

Соосаждение малых количеств вещества с носителями явилось исторически первым методом радиохимии. С его помощью были открыты первые естественные радиоактивные элементы, явление деления ядер урана, разработан промышленный метод получения радия. В настоящее время этот метод продолжают использовать при разработке технологии переработки ядерного горючего, для дезактивации радиоактивных растворов при выделении радионуклидов, а также в разнообразных радиохимических исследованиях. В зависимости от применяемых носителей (макрокомпонент) и условий осаждения в этом методе микрокомпонент увлекается осадком в результате адсорбции или путем сокристаллизации с компонентом.

Закономерности в распределении радионуклидов между фазами определяются исключительно их химическим состоянием и не зависят или очень слабо зависят от их концентрации. Этот важнейший вывод лег в основу многих методов исследования, анализа, очистки и концентрирования радионуклидов.

Изучая распределение микрокомпонента между раствором макрокомпонента и его кристаллами, В.Г. Хлопин показал, что закон распределения Бергло – Нернста применим к системам, в которых распределяющийся микрокомпонент изоморфен с твердой кристаллической фазой. До этого считалось, что радионуклиды, находящиеся в растворе в состоянии крайнего разбавления, переходят в осадок только в том случае, если данный радионуклид образует с анионом твердой фазы труднорастворимое соединение (правило Фаянса – Панета). Исследования В.Г. Хлопина и немецкого ученого О. Гана по-

зволили выяснить, что для перехода радионуклида в осадок решающее значение имеет не столько растворимость соответствующей соли, сколько способность микрокомпонента сокристаллизоваться с твердой фазой.

Существенное значение для понимания процессов сокристаллизации имела работа А.П. Ратнера, в которой была обнаружена связь между коэффициентом распределения, концентрацией электролита в твердой и жидкой фазах и термодинамическими свойствами чистых компонентов.

Исследования в области распределения радиоактивных элементов между раствором и твердой фазой позволили В.Г. Хлопину сформулировать следующее правило: *если распределение микрокомпонента (радионуклида) между твердой кристаллической фазой и раствором происходит строго по закону распределения веществ между двумя несмешивающимися растворителями и коэффициент кристаллизации остается величиной постоянной при изменении в широких пределах (на несколько порядков) концентрации распределяющегося вещества, то можно сделать заключение о сходстве химического состава и молекулярной структуры макро- и микрокомпонентов.* Это правило дает возможность путем изучения распределения микрокомпонента между твердой кристаллической фазой и раствором установить химический состав соединений и их молекулярную структуру, что особенно важно для естественных или искусственных радионуклидов, не имеющих устойчивых изотопов и отсутствующих в весовых количествах.

Закон распределения вещества между жидкой и твердой фазами (закон изоморфизма) получил имя В.Г. Хлопина и сыграл огромную роль в дальнейшем развитии радиохимических исследований.

Необходимым условием для сокристаллизации является способность вещества образовывать твердый раствор с каким-либо соединением другого вещества. Принято делить случаи образования твердых растворов довольно условно на три группы по признаку формального химического сходства компонентов:

1) состав обоих компонентов можно выразить одной химической формулой, микро- и макрокомпонент имеют одинаковую валентность; такие соединения весьма часто кристаллизуются совместно с образованием истинных смешанных кристаллов;

2) соединения можно представить общей формулой, но заряды катионов и анионов различаются в обоих соединениях; твердые растворы таких соединений образуются путем внедрения фрагментов кристаллической решетки одного компонента в кристаллическую решетку другого;

3) вещества с различными типами химических формул иногда образуют твердые растворы; причины образования таких твердых растворов не всегда ясны, иногда это кристаллографическое сходство комплексных ионов, в некоторых случаях внутренняя адсорбция.

Твердые растворы групп 2 и 3 в отличие от группы 1 называют аномальными смешанными кристаллами. В последнее время высказываются предположения, что соосаждение примесей с аморфными осадками сульфидов и гидроксидов также обусловлено образованием твердых растворов. Такого рода соосаждения играют большую роль как в технологии, так и в анализе.

В настоящее время подробно изучены процессы сокристаллизации компонентов, образующих истинные смешанные кристаллы. Так как в подавляющем большинстве случаев макрокомпонент не является изотопом микрокомпонента, а только его химическим аналогом, то при их сокристаллизации микрокомпонент может либо в большей части перейти в твердую фазу, либо остаться в растворе. Именно вследствие этого и происходит разделение элементов при многократном повторении процесса, доводимое часто до весьма высокой степени. Распределение микрокомпонента между твердой фазой и раствором при наличии истинного термодинамического равновесия описывается формулой

$$\frac{x}{y} = D \frac{a - x}{b - y}, \quad (2.1)$$

где x и y – количества микро- и макрокомпонентов, перешедших в твердую фазу; a и b – первоначальные количества их в системе; D – коэффициент кристаллизации, физико-химическая константа, не зависящая от относительных количеств фаз. Данная зависимость выражает закон Хлопина: если два сокристаллизующихся вещества (микро- и макрокомпоненты) образуют истинные смешанные кристаллы, распределение микрокомпонента между твердой кристаллической фазой и раствором происходит в постоянном отношении D к распре-

делению микрокомпонента. D полностью характеризует систему из носителя и микрокомпонента при их совместной кристаллизации. Если $D > 1$, то микрокомпонент будет концентрироваться в твердой фазе, при $D < 1$ он будет по сравнению с макрокомпонентом большей частью оставаться в растворе. Случай $D = 1$ соответствует отсутствию разделения компонентов при кристаллизации. Истинному термодинамическому равновесию между всем осадком и раствором отвечает равномерное (гомогенное) распределение микрокомпонента в твердой фазе.

Основной заслугой В.Г. Хлопина является доказательство возможности достижения истинного термодинамического равновесия для процессов распределения вещества между кристаллической и жидкой фазами. С этой целью были разработаны специальные экспериментальные приемы, обеспечивающие быстрое установление равновесия, которое в данном случае не может быть достигнуто с помощью процессов конвекции и диффузии. Механизм, обеспечивающим установление такого равновесия, как показал В.Г. Хлопин, являются процессы многократной перекристаллизации. Физической причиной перекристаллизации служит различие термодинамических свойств кристаллов, отличающихся по размерам и характеру нарушений кристаллической решетки. Вследствие неодинаковой растворимости кристаллических частиц в полидисперсных системах последние не находятся в устойчивом равновесии. Равновесие достигается путем перекристаллизации, переводящей полидисперсную систему в монодисперсную.

Для экспериментального осуществления истинного термодинамического равновесия между кристаллической фазой и раствором В.Г. Хлопин использовал несколько путей.

Первый из них заключался в длительной многократной перекристаллизации вещества носителя в его насыщенном растворе, содержащем радиоактивный элемент, при энергичном перемешивании и при постоянной температуре. Это позволило проследить за ходом установления равновесия «снизу».

Второй путь – многократная перекристаллизация заранее приготовленных смешанных кристаллов носителя и радиоактивного элемента в насыщенном растворе носителя при постоянной температуре и энергичном помешивании (установление равновесия «сверху»). В условиях энергичного переме-

шивания непрерывно возникающие повреждения кристаллов и образование при этом неоднородных по размерам и форме кристаллических фрагментов делают процесс перекристаллизации бесконечным. При этом происходит как бы перемешивание в кристаллической фазе, в результате чего она оказывается в конце концов в равновесии с жидкой фазой.

Третий путь состоял в выделении твердой фазы из пересыщенного раствора при энергичном изотермическом перемешивании. С этой целью приготавлился насыщенный при определенной температуре раствор носителя, содержащий радиоактивный элемент и чистое вещество носителя. После этого система нагревалась до полного растворения твердой фазы и помещалась в термостат при той же температуре, при которой приготавлился насыщенный раствор носителя. Снятие пересыщения осуществлялось энергичным перемешиванием.

При образовании кристаллов из сильно пересыщенных растворов число первоначально возникших кристаллических центров во много раз превосходит число выросших впоследствии кристаллов. Таким образом, росту кристаллов предшествует образование большого числа зародышей, которые успевают многократно перекристаллизироваться и таким путем гомогенизироваться. Образование твердой фазы происходит путем срастания отдельных однородных кристаллов.

Рассмотренные способы достижения равновесия были проверены на большом числе систем, включающих соли бария и радия. На рис. 2.1 представлены результаты экспериментального изучения системы $\text{BaBr}_2 - \text{RaBr}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 25°C , где видно, что все три пути приводят к устойчивому равновесному состоянию, характеризуемому определенным значением D (см. (2.1)). При выделении твердой фазы из пересыщенного раствора (третий путь) перекристаллизация идет настолько быстро, что равновесие успевает установиться уже в процессе образования твердой фазы.

На основании этих исследований закон распределения был сформулирован В.Г. Хлопиным в следующем виде: *при наличии изоморфизма между веществами носителя и радиоактивного элемента, присутствующего в системе в концентрации, не превышающей 10^{-3} моль/л, отношение концентраций радиоактивного элемента в равновесных фазах является постоянной величиной, не зависящей от количества выделяемой твердой фазы.*

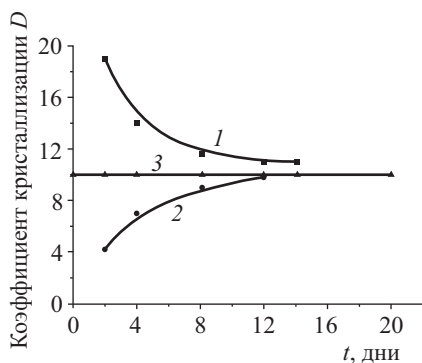


Рис. 2.1. Пути достижения равновесия по В.Г. Хлопину:

1 – путь «снизу»; 2 – путь «сверху»; 3 – перекристаллизация из пересыщенного раствора

2.2. Адсорбция радионуклидов на гетерополярных кристаллических, аморфных и других осадках

Изучение адсорбции радионуклидов началось вскоре после открытия радиоактивности. Однако и сейчас адсорбция как явление исследована далеко не достаточно. Основная трудность, препятствующая установлению общих закономерностей, – многообразие адсорбционных сил и незнание их характера. Между тем адсорбция в радиохимии играет исключительно важную роль, вызывая значительное перераспределение радионуклидов, находящихся часто при предельных разбавлениях ($< 10^{-10}$ моль/л), между раствором и контактирующими с ним выделяющимися или предварительно полученными осадками, а также конструкционными материалами, такими как стекло, металлы, пластики и т.п.

С явлением адсорбции тесно связан ионный обмен и во многом соосаждение. На этом явлении основаны методы выделения многих радиоизотопов. Вместе с тем в результате адсорбции могут происходить значительные потери радионуклидов в процессе выделения на стенках сосудов и поверхности осадка. Неудивительно, что изучение адсорбции радионуклидов началось после открытия радиоактивности. Долгое время, однако, эти исследования были обособленными в значительной мере потому, что многие видели специфику ад-

сорбционного поведения в радиоактивных свойствах исследуемых элементов. Выводы первоначальных качественных исследований были сформулированы в виде адсорбционных правил и нашли полное выражение в законе адсорбции Гана: *радиоэлемент адсорбируется на полярном кристалле в том случае, если поверхность кристалла имеет заряд, противоположный по знаку заряду иона радиоэлемента; при этом адсорбция тем сильнее, чем менее растворимо или диссоциировано соединение радиоэлемента с противоположно заряженным ионом решетки.* В дальнейшем накопившийся экспериментальный материал показал, однако, несостоятельность существующих адсорбционных правил и необходимость перехода от качественного изучения адсорбции к количественному. Стало очевидным, что надо искать не условия возможности адсорбции, а точные количественные законы, характеризующие интенсивность протекающих процессов.

Количественная теория адсорбции разработана А.П. Ратне-ром применительно к гетерополярным адсорбентам. В этой теории принята классификация адсорбционных явлений, основанная на разграничении видов адсорбции по местонахождению сорбированных ионов. Последние могут находиться в поверхностном слое кристаллической решетки или в растворе у границы раздела фаз. В соответствии с этим различают первичную и вторичную адсорбцию. Первичная адсорбция подразделяется, в свою очередь, на первичную потенциалобразующую и первичную обменную, а вторичная – на вторичную обменную и вторичную ван-дер-ваальсову. В основе теории лежат представления о строении двойного электрического слоя, образующегося на границе «кристалл – раствор» (рис. 2.2).

На поверхности твердого тела находится избыток зарядов одного знака, образующий одну из обкладок (внутреннюю) конденсатора с некоторой плотностью заряда $-\eta_0$. Противоположно заряженные ионы в жидкости образуют два слоя. Первый слой с плотностью заряда $+\eta_1$ есть адсорбционный слой ионов, расположенных в одной плоскости, играющей роль наружной обкладки конденсатора и определяющей его емкость. Этот слой при электрокинетических явлениях неподвижен. Второй слой с зарядом $+\eta_2$ есть диффузный слой.

$$\eta_0 = \eta_1 + \eta_2. \quad (2.2)$$

Падение потенциала между твердым телом и раствором представлено на рис. 2.2.

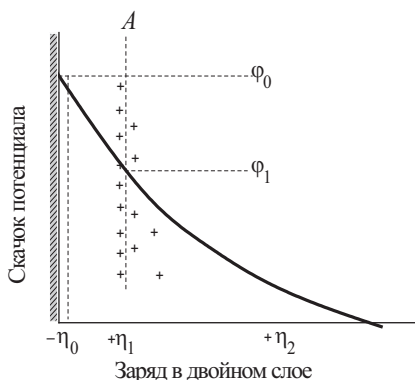


Рис. 2.2. Скачок потенциала и распределение зарядов в двойном слое по Штерну

При погружении ионного кристалла в раствор, содержащий собственные ионы, довольно быстро устанавливается динамическое равновесие, при котором ионы поверхностного слоя кристалла переходят в раствор, но такое же количество их поступает в решетку из раствора. Первым процессом, приводящим к адсорбции радиоактивных изотопов, и является кинетический обмен ионами между поверхностью кристалла и раствором. В самом деле, если в растворе есть посторонние ионы, способные входить в поверхностный слой кристаллической решетки осадка, то в результате такого обмена часть этих ионов перейдет в поверхностный слой кристалла. Данный вид адсорбции называется *первичной обменной адсорбцией*. Процесс кинетического обмена ионов между поверхностью кристалла и раствором приводит к отклонению состава поверхностного слоя от стехиометрического соотношения вследствие неодинакового сродства собственных катионов и анионов к поверхности кристалла и к возникновению на поверхности кристалла свободного электрического заряда. Такой избыток одного из собственных ионов против стехиометрического отношения также можно рассматривать как адсорбцию. Поскольку этот вид адсорбции обуславливает возникновение электрического заряда на границе раздела фаз и, следовательно, скачок потенциала, он называется *первичной потенциалообразующей адсорбцией*. В обоих указанных случаях адсорбции адсорбированные ионы находятся в поверхностном слое кристаллической решетки.

Вблизи заряженной поверхности кристалла в растворе вследствие притяжения электрическим полем сорбируются ионы противоположного знака (компенсирующие ионы), которые образуют внешнюю обкладку двойного электрического слоя; она может иметь различную толщину в зависимости от концентрации раствора. В очень разбавленных растворах под действием теплового движения ионы, составляющие внешнюю обкладку слоя, способны удаляться на значительные расстояния от поверхности и весь слой может иметь заметную толщину. В концентрированных же растворах слой сжимается почти до мономолекулярного, а в диффузной его части остается лишь небольшая часть заряда. Важно то, что эти ионы прочно удерживаются электростатическими силами и, следовательно, также являются адсорбированными во внешней обкладке двойного слоя в растворе. Перенос ионов из раствора во внешнюю обкладку двойного электрического слоя получил название *вторичной обменной адсорбции*. Поскольку ионы не входят в решетку кристалла в этом случае, они, по-видимому, в значительной степени сохраняют при адсорбции свою гидратную оболочку. Вторичная адсорбция наименее специфична, так как в ней могут принимать участие все без исключения ионы, находящиеся в растворе.

Помимо рассмотренных видов адсорбции известно еще адсорбционное явление, в основе которого лежит действие сил Ван-дер-Ваальса. Эти силы имеют сложный характер (дисперсионные силы, взаимодействие диполей). Особенностью *ван-дер-ваальсовой адсорбции* является то, что она приводит к удерживанию у поверхности адсорбента как ионов, так и молекул, причем на всей поверхности, а не только на заряженных участках. В результате на поверхности кристалла формируется слой ориентированных дипольных молекул растворителя или растворенных слабых электролитов, который может быть дополнительной причиной образования скачка потенциала на поверхности «адсорбент – раствор».

Наибольшее значение для радиохимии имеют лишь два вида адсорбции на гетерополярных адсорбентах – первичная обменная и вторичная обменная. В присутствии значительно избытка в растворе собственных ионов осадка главную роль обычно играет вторичная обменная адсорбция.

Характер адсорбции радионуклидов любым сорбентом определяется в значительной мере формой нахождения того или иного радионуклида в растворе.

При исследовании адсорбции Th(IV) на осадке AgJ при различных концентрациях H^+ -ионов в растворе было обнаружено, что при pH 3,5 перемена заряда адсорбента с отрицательного на положительный приводит не к уменьшению, а к увеличению адсорбции тория. Авторы предполагают, что такая аномалия в адсорбции связана с наличием гидролизovaných форм тория в растворе и их специфической адсорбцией на осадке AgJ.

Аналогичный результат получен в работе, в которой было установлено, что перезарядка поверхности платинированного угля (смена кислородной атмосферы на водородную) не влияет на величину адсорбции Th(IV) платинированным углем из слабокислой среды. Авторы объясняют наблюдаемый результат специфической адсорбцией на угле гидролизovaných форм тория.

Значительное количество работ посвящено исследованию сорбционных свойств многозарядных ионов в области их гидролиза по отношению к ионообменным смолам. Например, наблюдалось, что из слабокислых растворов ($pH > 3$) количество сорбированного Th(IV) превышает ионообменную емкость сорбента. В результате исследования было установлено, что причиной повышенной прочности связи металл-ионов с катионитами является сорбция гидролизovaných форм металл-ионов из растворов. Далее было показано, что металл-ионы сорбируются достаточно проницаемыми катионитами в тем больших количествах и вымываются растворами NH_4NO_3 в тем меньшей степени, чем выше их склонность к гидролизу. Обратная картина отмечается для сильнооситых катионитов. В данном случае сильногидролизующиеся металл-ионы сорбируются в значительно меньших количествах, чем слабогидролизующиеся. Найденные закономерности позволили разработать методы разделения тория и редкоземельных элементов, тория и урана, методы очистки растворов солей цветных и щелочноземельных металлов от Fe(III), произвести отделение висмута от Pb, Ce(III), Cd, Cu, а циркония – от щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, а также от Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Fe.

Интересные данные были получены в работе Б.П. Никольского, в которой наблюдалось, что при pH 1,8 величина сорбции Fe(III) карбоксильной смолой СГ-2 не зависит от присутствия постороннего электролита ($NaNO_3$) в растворе при изменении его концентрации от 0 до 3 моль/л. Специфическое

поведение железа в данном случае также объясняется образованием гидролизированных форм Fe(III) и их сорбцией ионообменной смолой.

В работах, связанных с изучением закономерностей соосаждения многовалентных радионуклидов с гидроксидами металлов, ряд авторов объясняют полученные результаты взаимодействием гидролизированных форм радионуклидов с гидроксильными группами носителя. Наблюдается, как правило, резкое увеличение адсорбции многозарядных металл-ионов (радионуклидов) гидроксидными осадками с увеличением pH раствора (рис. 2.3). Причем значительная сорбция La, Eu, Sc наблюдается в области pH, в которой сорбент (гидроксид железа) имеет положительный заряд (табл. 2.1).

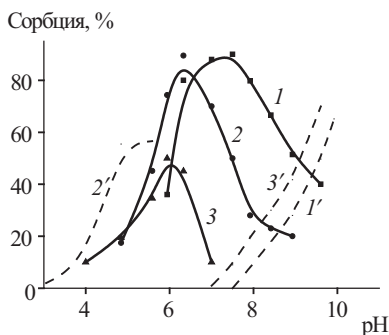


Рис. 2.3. Сорбция гидроксидом $\text{Fe}(\text{OH})_3$ радионуклидов: La (1), Sc (2), Eu (3); наличие в растворе гидроксокомплексов, %: $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ (1'), $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$ (2'), $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ (3')

Таблица 2.1. Сорбция Sc(III) гидроксидом железа

pH	Сорбция Sc (III), %	Знак заряда поверхности $\text{Fe}(\text{OH})_3$
3,5	0	+
4,5	4	+
4,9	20	+
5,9	60	+
6,5	99	+
7,5	78	—
8,7	17	—

На основании полученных данных авторы делают, казалось бы, логический вывод о том, что максимумы на кривых «сорбция – pH» обусловлены наличием в растворе преимущественно гидролизированных ионов типа $\text{Me}(\text{OH})_2^+$, которые взаимодействуют с гидроксильными группами поверхностных молекул сорбента. Однако по поводу приведенного объяснения возникает несколько замечаний. На основании численных значений констант гидролиза Eu^{3+} -, Sc^{3+} -, La^{3+} -катионов автором настоящего пособия было подсчитано, как изменяется доля гидроксокомплексов указанных металл-ионов с изменением pH раствора. Из рис. 2.3 видно, что в случае Eu и La накопление гидроксокомплексов не соответствует увеличению сорбции их гидроксидом $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Знак заряда частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ определяется на основании данных по измерению величины электрокинетического потенциала. В то же время оказывается, что его знак не всегда соответствует знаку заряда внутренней обкладки двойного электрического слоя, определяющей адсорбционные свойства поверхности. К такому заключению пришли авторы работ, в которых исследовался характер адсорбции Eu(III) и Pu(IV) при различных значениях pH и одновременно определялось изменение электрокинетического потенциала адсорбента BaSO_4 с изменением pH раствора.

Сопоставление данных, представленных на рис. 2.4, 2.5, показывает, что перемена знака электрокинетического потенциала частиц BaSO_4 не оказывает влияния на адсорбцию Eu(III) на осадке BaSO_4 . Действительно, при pH 3,0 и 6,2 количество адсорбированных ионов европия одинаково, хотя

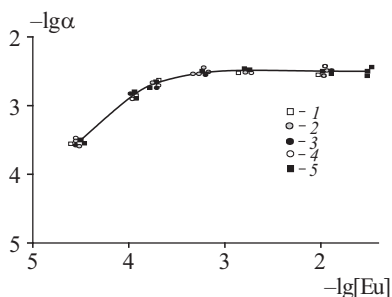


Рис. 2.4. Адсорбция Eu(III), мг-экв/г, на осадке BaSO_4 ($[\text{SO}_4^{2-}] 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л): 1 – pH 3,0; 2 – pH 4,0; 3 – pH 5,0; 4 – pH 6,0; 5 – pH 6,2

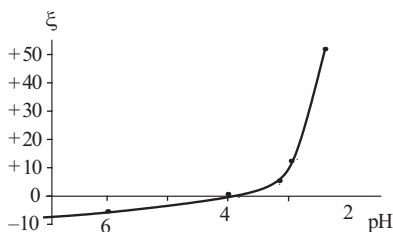


Рис. 2.5. Изменение электрокинетического потенциала ξ частиц BaSO_4 в зависимости от pH раствора ($[\text{SO}_4^{2-}] 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

при pH 3,0 электрокинетический потенциал равен +20 мВ, а при pH 6,2 составляет 5 мВ.

Не исключено, что и в случае гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с изменением pH раствора изменяются величина и знак электрокинетического потенциала, который не отвечает за адсорбционные свойства частиц гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Из имеющихся в литературе экспериментальных данных, посвященных изучению закономерностей сорбции радионуклидов гидроксидными осадками, не всегда ясно, осложняется ли сорбционный процесс механическим захватом сорбентом коллоидных (или псевдоколлоидных) частиц радионуклидов. Доказательства в этом плане особенно необходимы, когда делаются заключения о закономерностях сорбции гидроксидными осадками на основании экспериментальных данных, полученных в условиях аналитического осаждения гидроксидов.

Процессы сорбции радионуклидов из растворов проходят на границе раздела фаз «жидкость – твердое тело» и, как правило, заключаются в обмене ионов из раствора на ионы двойного электрического слоя, образующегося на границе раздела двух фаз. По-видимому, более глубокое изучение закономерностей сорбции возможно тогда, когда наряду с адсорбционными зависимостями исследуются изменения, происходящие с двойным электрическим слоем, и изменения формы радионуклидов в растворе.

В серии работ, посвященных исследованию явления коагуляции коллоидов, утверждается, что коагулирующим действием в растворах обладают лишь гидролизованные формы металл-ионов. Именно на этом основан предлагаемый авторами метод определения состава и заряда гидроксокомплексов в растворах. С явлением гидролиза связываются адсорбция

в сверхэквивалентных количествах на полярных адсорбентах и вызываемая этим перемена знака электрокинетического потенциала.

Показано, что для ряда экстрагентов наблюдается специфическая способность экстрагировать гидролизированные формы металл-ионов из растворов. Поскольку в случае U(VI) коэффициент экстракции в зависимости от pH раствора проходит через максимум, то, по мнению авторов, это означает, что преимущественной экстрагируемостью обладают гидроксокомплексы одного состава.

При исследовании характера сорбции гидроксокомплексов Pu(IV), Fe(III), Cr(III) силикагелем авторы рассуждали так. Моноядерные гидроксокомплексы, такие как $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$, способны присоединять положительно заряженные формы с образованием димеров, тримеров и т.д. В свою очередь, димеры, тримеры способны присоединять моноядерные гидроксокомплексы. Продолжая эту мысль, можно было предположить, что гидроксоформы металл-ионов (радионуклидов) способны образовать такую же связь и с поверхностными молекулами SiOH, т.е. сорбция может пройти без предварительной диссоциации поверхностных групп на SiO^- и H^+ -ионы. Однако в этом случае процесс сорбции будет происходить без соблюдения закономерностей ионного обмена.

Зависимости сорбции Pu(IV) от концентрации H^+ -ионов в растворе представлены на рис. 2.6. Для того чтобы выяснить, принимают ли участие в сорбции гидролизированные формы Pu(IV), одновременно с сорбцией определялось соотноше-

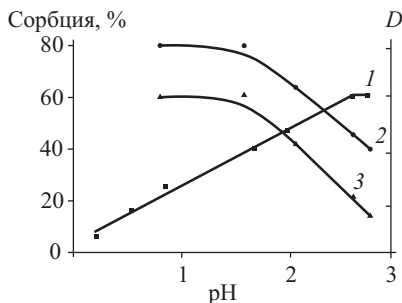


Рис. 2.6. Сорбция Pu(IV) силикагелем (1), десорбция Pu(IV) с силикагеля раствором 0,2 моль/л HNO_3 (2) и содержание Pu^{4+} -катионов в десорбирующем растворе 0,2 моль/л HNO_3 (3)

ние $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ в растворе над силикагелем по мере достижения адсорбционного равновесия и в момент его установления. Предпосылкой к этим опытам служили такие рассуждения. Пусть из раствора, в котором одновременно присутствует несколько форм: Pu^{4+} , $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ и т.д., сорбируется одна форма Pu^{4+} . Тогда по мере сорбции Pu^{4+} -катионов в растворе соотношение $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ будет уменьшаться, поскольку переход $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ в форму гидратированного иона происходит очень медленно. Снижение концентрации Pu^{4+} -катионов в растворе приведет к уменьшению оптической плотности раствора, непропорциональному уменьшению концентрации плутония в растворе, т.е. $D_{\text{равн}}$ будет меньше значения $D_{\text{расч}}$, которое должно соответствовать данной концентрации плутония. Если же будет происходить преимущественная сорбция форм $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$, то в результате быстрого восстановления соотношения $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ $D_{\text{равн}}$ должно быть равным $D_{\text{расч}}$ ($D_{\text{равн}} - D_{\text{расч}} = \Delta D$). И, наконец, если коэффициенты сорбции Pu^{4+} -катионов и $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ равны, тогда также $\Delta D = 0$, поскольку соотношение $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ в растворе в процессе сорбции не изменится.

Как видно из табл. 2.2, в ходе достижения сорбционного равновесия $\Delta D = 0$ соотношение $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ в растворе в процессе сорбции $\text{Pu}(\text{IV})$ силикагелем не нарушается. Это означает, что гидроксокомплексы $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ обладают не меньшей кинетической сорбционной активностью, чем Pu^{4+} -катионы. В то же время согласно табл. 2.3 сорбционная способность гидроксокомплексов $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ или равна, или больше сорбционной способности Pu^{4+} -катионов.

Таблица 2.2. Кинетика сорбции $\text{Pu}(\text{IV})$ силикагелем

рН	Время сорбции	Сорбция, %	Оптическая плотность раствора			ΔD
			$D_{\text{исх}}$	$D_{\text{равн}}$	$D_{\text{расч}}$	
1,25	15 мин	40	1,44	0,91	0,84	-0,07
	30 мин	47	1,44	0,81	0,76	-0,05
	50 мин	62	1,44	0,50	0,55	+0,05
	1,5 ч	56	1,44	0,66	0,66	0,00
1,70	3 ч	55	1,44	0,48	0,55	+0,07
	1 ч	7	0,51	0,45	0,48	+0,03
	3 ч	16	0,51	0,40	0,43	+0,03
	9 ч	48	0,51	0,35	0,30	0,00

Таблица 2.3. Соотношение $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ в процессе сорбции $\text{Pu}(\text{IV})$ силикагелем

рН	Сорбция, %	Оптическая плотность раствора			ΔD
		$D_{\text{исх}}$	$D_{\text{равн}}$	$D_{\text{расч}}$	
0,69	42	0,82	0,50	0,47	–0,03
1,00	55	0,87	0,45	0,39	–0,03
1,45	50	0,72	0,45	0,38	–0,07
1,63	62	0,68	0,25	0,26	+0,01
1,83	52	0,66	0,27	0,31	+0,04
2,10	66	0,36	0,15	0,12	–0,03

На рис. 2.6 представлены данные по десорбции $\text{Pu}(\text{IV})$ с силикагеля раствором 0,2 моль/л HNO_3 . Одновременно с суммарной концентрацией $\text{Pu}(\text{IV})$ в десорбирующем растворе 0,2 моль/л HNO_3 определялась концентрация Pu^{4+} -катионов. Оказывается, с увеличением рН доля комплексов $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ в десорбирующем растворе возрастает (рис. 2.6, кривая 3) и при рН 2,5 составляет 80%. То, что гидроксокомплексы десорбируются хуже, чем Pu^{4+} -катионы (о чем говорит сам факт уменьшения количества десорбированного плутония с увеличением рН раствора), означает, что доля гидроксокомплексов $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ в фазе сорбента еще больше, чем в десорбирующем растворе. Это, в свою очередь, говорит о том, что силикагелем при рН > 1,0 преимущественно сорбируются не Pu^{4+} -катионы, а мооядерные гидроксокомплексы $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$. Причем их сорбция с увеличением в растворе постороннего электролита в количестве от 0,1 до 3,0 моль/л не уменьшается, а даже немного возрастает (рис. 2.7), что указывает на специфический характер сорбции мооядерных гидроксокомплексов плутония силикагелем.

Аналогичные данные были получены при исследовании сорбционного поведения $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Y}(\text{III})$, $\text{Sc}(\text{III})$, $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Th}(\text{IV})$ в слабокислых растворах по отношению к силикагелю и катиониту КУ-2.

В ряде работ одновременно с определением величины сорбции определялось состояние элемента в растворе до и после сорбции с помощью методов спектрофотометрии, диализа, электромиграции.

На рис. 2.8–2.10 показано, что в случае $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Cr}(\text{III})$ гидролиз с образованием мооядерных гидроксоком-

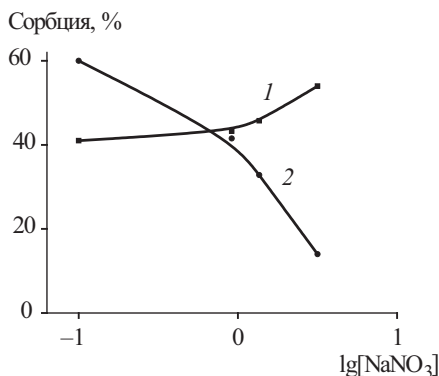


Рис. 2.7. Сорбция Pu(IV) силикагелем:

1 – из раствора с pH 2,0; 2 – из раствора 0,2 моль/л HNO₃

плексов $\text{Me}(\text{OH})^{2+}$ в растворе приводит к уменьшению коэффициента сорбции (распределения) K_p . Наблюдается обычный ионообменный процесс, когда уменьшение заряда катиона приводит к понижению его сорбционной способности. Иная картина наблюдается в случае сорбции Th(IV), Sc(III) и U(VI). По мере нарастания доли гидроксокомплексов в растворе сорбция тория, скандия и урана увеличивается, т.е. гидролизированные формы $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ сорбируются катионитом лучше, чем гидратированные катионы

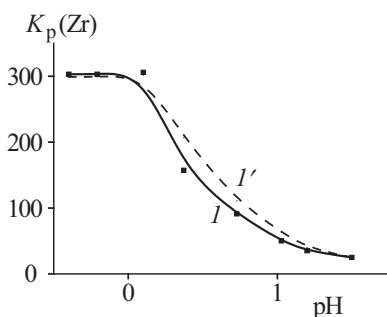


Рис. 2.8. Сорбция Zr(IV) катионитом КУ-2 (I); убыль Zr^{4+} -катионов в растворе в результате гидролиза с образованием $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$ (I')

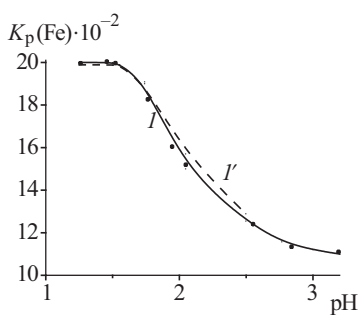


Рис. 2.9. Сорбция Fe(III) катионитом КУ-2 (I); убыль Fe^{3+} -катионов в растворе в результате гидролиза с образованием $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (I')

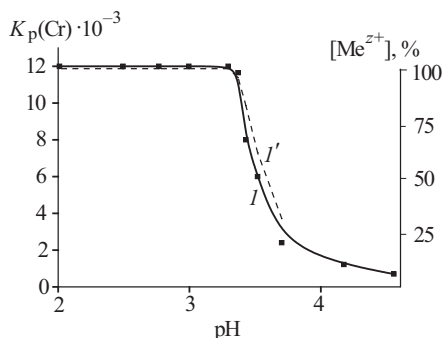


Рис. 2.10. Сорбция Cr(III) катионитом КУ-2 (*I*); убыль Cr^{3+} -катионов в растворе в результате гидролиза с образованием $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (*I'*)

(рис. 2.11–2.14). Причем оказывается, что сорбция гидролизованных форм происходит необратимо и ионообменно.

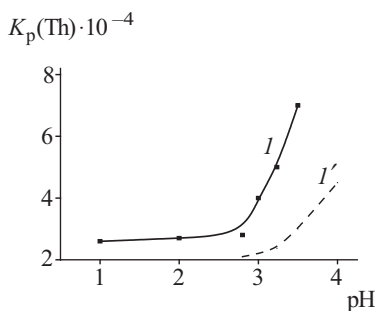


Рис. 2.11. Сорбция Th(IV) катионитом КУ-2 (*I*); убыль Th^{4+} -катионов в растворе в результате гидролиза с образованием $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ (*I'*)

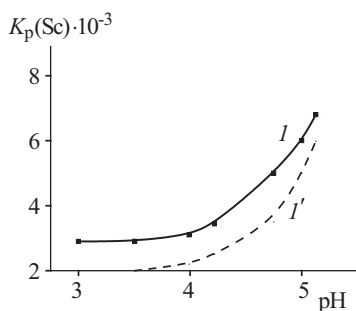


Рис. 2.12. Сорбция Sc(III) (*I*); убыль Sc^{3+} в растворе в результате гидролиза с образованием $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$ (*I'*)

Так, из рис. 2.14 видно, что K_p остается постоянным при изменении соотношения объема раствора к навеске сорбента (V/m). Следовательно, сорбция гидролизованных форм происходит обратимо. В то же время K_p уменьшается с увеличением концентрации конкурирующих Na^+ -катионов в растворе, что указывает на ионообменный механизм сорбции гидролизованных форм скандия и урана (рис. 2.15).

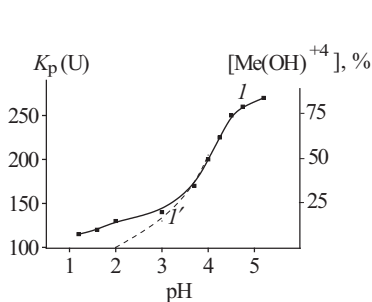


Рис. 2.13. Сорбция U(VI) катионитом КУ-2 (1); убыль UO_2^{2+} в растворе в результате гидролиза с образованием $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ (1')

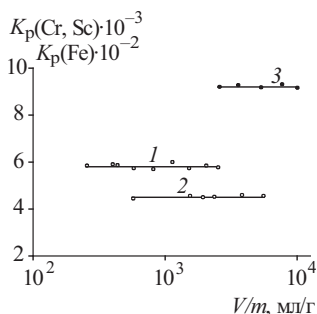


Рис. 2.14. Сорбция радионуклидов катионитом КУ-2 при различных соотношениях V/m :

1 – Fe(III), pH 2,6; 2 – Cr(III), pH 4,0; 3 – Sc(III), pH 4,5

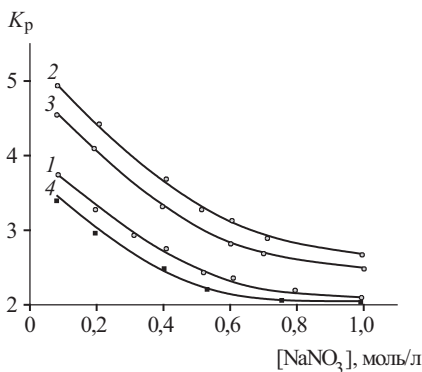


Рис. 2.15. Сорбция радионуклидов катионитом КУ-2 в зависимости от концентрации конкурирующих Na^+ -катионов:

1 – Fe(III), pH 2,5; 2 – Cr(III), pH 4,0; 3 – Sc(III), pH 4,5; 4 – U(VI), pH 4

В растворах, где наблюдается образование полиядерных гидроксокомплексов $\text{Me}_p(\text{OH})_q$, сорбция, например U(VI), катионитом КУ-2 уменьшается по мере возрастания концентрации полиядерных форм в растворе. Возможно, что в этом случае определяющую роль играет стерический фактор, т.е. образование частиц в растворе делает недоступным для них внутренний объем сорбента.

В опытах с силикагелем наблюдается более сложное сорбционное поведение моноядерных и полиядерных гидроксо-

комплексов радионуклидов. Исследования показали, что для Fe(III), Cr(III), Sc(III), Y(III) коэффициент распределения возрастает при увеличении pH растворов с постоянной ионной силой. При этом в случае Fe(III) и Cr(III) (рис. 2.16) рост K_p соответствует росту концентрации гидроксокомплексов в растворе. Однако в случае Sc(III) и Y(III) (рис. 2.17) увеличение коэффициента распределения происходит при таких значениях pH, когда в растворе еще нет заметных количеств гидроксокомплексов. Например, Sc(III) начинает сорбироваться при

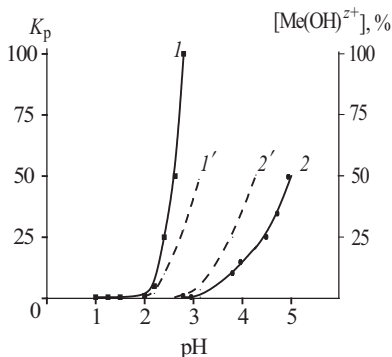


Рис. 2.16. Сорбция силикагелем радионуклидов Fe(III) (1), Cr(III) (2); накопление гидроксокомплексов $Me(OH)^{2+}$ в растворе в результате гидролиза, %: Fe(OH) $^{2+}$ (1'), Cr(OH) $^{2+}$ (2')

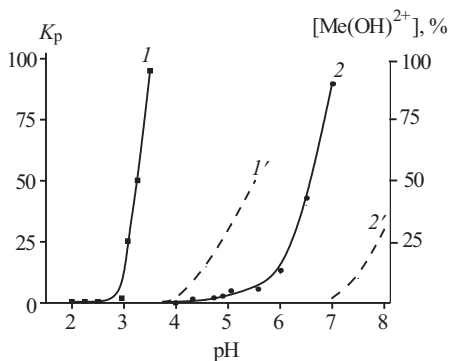


Рис. 2.17. Сорбция металл-ионов силикагелем в зависимости от pH раствора: 1 – Sc(III), 2 – Y(III); накопление гидроксокомплексов в растворе, %: 1' – Sc(OH) $^{2+}$, 2' – Y(OH) $^{2+}$

$\text{pH} \geq 2,5$, а гидроксокомплексы $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$ появляются, начиная с $\text{pH} > 4,0$. Этот результат свидетельствует, что одного факта увеличения K_p с повышением pH раствора недостаточно для вывода, что в сорбции силикагелем принимают участие гидролизированные формы металл-ионов.

Для того чтобы ответить на вопрос, сорбируются ли гидролизированные формы силикагелем, в опытах одновременно с суммарной концентрацией радионуклидов, например $\text{Fe}(\text{III})$, спектрофотометрически определялась концентрация Fe^{3+} -катионов, а также соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$ в растворе в процессе сорбции. Поскольку соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ в растворе не изменяется после сорбции (рис. 2.18), можно сделать вывод, что гидроксокомплексы $\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$ сорбируются силикагелем и их сорбционная способность не ниже, чем сорбционная способность Fe^{3+} -катионов.

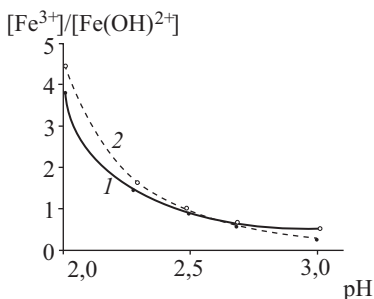


Рис. 2.18. Соотношение $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ в растворе до (1) и после (2) сорбции силикагелем

Данные сорбционных опытов (рис. 2.19) показывают, что величина K_p не зависит от соотношения V/m , а это означает, что процесс сорбции гидроксокомплексов $\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$ происходит обратимо. Однако при увеличении концентрации фоновго электролита в растворе от $2,0 \cdot 10^{-2}$ до $2,0$ моль/л (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}) происходит не уменьшение, а увеличение K_p (рис. 2.20). И это наблюдается, когда концентрация в растворе сорбируемого радионуклида, например $\text{Fe}(\text{III})$, составляет всего $2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Оказывается, присутствие трехзарядных Al^{3+} -катионов в количествах в $2,0 \cdot 10^6$ раз больших, чем количества радионуклида, не уменьшает сорбцию. Следова-

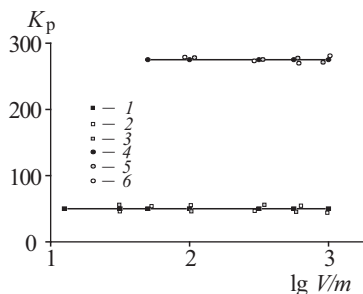


Рис. 2.19. Сорбция Fe(III) силикагелем при различных соотношениях V/m :

1, 4 – первоначальная; 2, 5 – после введения в раствор новой порции сорбента; 3, 6 – после добавления дополнительной порции раствора; 1–3 – pH 2,5; 4–6 – pH 2,8

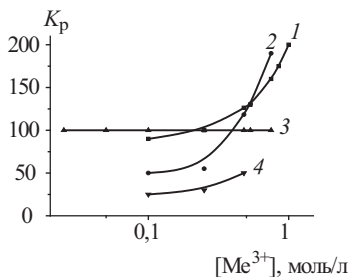


Рис. 2.20. Сорбция Fe(III) (1–3) и Cr(III) (4) силикагелем в зависимости от концентрации конкурирующих Me^{z+} -ионов:

1 – Na^+ , pH 2,8; 2 – Ca^{2+} , pH 2,7; 3 – Al^{3+} , pH 2,7; 4 – Na^+ , pH 4,5

тельно, сорбция гидроксокомплексов $Fe(OH)_n^{3-n}$ происходит на неионообменных $SiO-H$ -группах силикагеля. При таких высоких концентрациях в растворе посторонних Al^{3+} -катионов все диссоциированные $SiO-H$ -группы будут заняты Al^{3+} -катионами. Сорбция гидроксокомплексов $Fe(OH)_n^{3-n}$, очевидно, происходит благодаря установлению связи с недиссоциированными $SiO-H$ -группами силикагеля, т.е. на поверхности силикагеля идет процесс, аналогичный процессу образования полиядерных гидроксокомплексов в растворе.

Общее количество OH -групп, приходящееся на 1,0 г силикагеля, составляет $1,5 \cdot 10^{21}$ моль/л, а количество диссоциированных $SiO-H$ -групп в слабокислых растворах – $(2-4) \cdot 10^{-6}$ моль/л. Полученные данные показывают, что при концентрации Cr(III) в растворе $5,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л при pH 5,9 1,0 г силикагеля сорбирует $1,0 \cdot 10^{20}$ атомов хрома. Из этого количества только 2% атомов могут разместиться около диссоциированных $SiO-H$ -групп, а остальные 98% атомов хрома могут занять только недиссоциированные $SiO-H$ -группы, причем все количество $Cr(OH)_n^{3-n}$ -комплексов может сорбироваться в один монослой. В случае Fe(III) аналогичные расчеты показывают, что только 15% атомов железа может сорбироваться по механизму ионного обмена, а 85% сорбируются по механизму, аналогичному процессу полимеризации моно-

ядерных гидроксокомплексов в растворе.

Проведенные исследования показали, что полиядерные гидроксокомплексы $Fe_p(OH)_q$ принимают участие в сорбции силикагелем, но их сорбционная активность зависит от времени выдержки раствора (рис. 2.21, табл. 2.4). Возможно, по мере выдерживания растворов происходит переход части гидроксогрупп в составе полиядерного комплекса в оксогруппы ($Me-OH-Me \rightarrow Me-O-Me$), что, в свою очередь, приводит к потере сорбционной активности полиядерных комплексов. Но это только предположение.

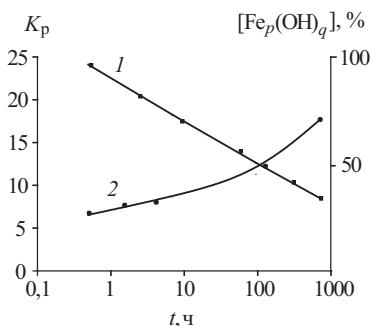


Рис. 2.21. Зависимость сорбции Fe(III) силикагелем от возраста раствора (1), $[Fe(III)]$ $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH 2,5; изменение концентрации комплексов $Fe_p(OH)_q$ в зависимости от времени выдержки раствора (2)

Таблица 2.4. Сорбция Fe(III) силикагелем

Выдержка растворов, ч	Состав раствора до сорбции, %		Сорбция, %	Состав раствора после сорбции, %	
	Мономеры	Полимеры		Мономеры	Полимеры
pH 2,5; C _{Fe} 2,1 · 10 ⁻⁵ моль/л					
0,5	75	25	53,1	97	3
2	81	19	49,4	91	9
5	78	22	46,0	85	15
24	78	22	42,2	69	31
120	65	35	34,3	67	33
960	46	54	26,4	46	54
pH 3,0; C _{Fe} 1,9 · 10 ⁻⁴ моль/л					
0,5	55	45	92,5	93	7
2	53	47	92,1	92	8
5	47	53	91,4	90	10
24	32	68	90,6	93	7
120	30	70	81,6	6	94
960	35	65	33,2	21	79

При увеличении концентрации постороннего электролита в растворе ($NaNO_3$) доля полиядерных форм $Fe_p(OH)_q$ возрастает, а сорбционная способность Fe(III) уменьшается (рис. 2.22).

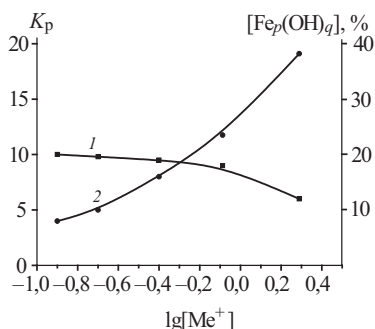


Рис. 2.22. Сорбция Fe(III) силикагелем (1) в зависимости от концентрации NaNO_3 в растворе $[\text{Fe(III)}] 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, возраст раствора 600 ч, pH 2,4; изменение концентрации комплексов $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ с изменением содержания NaNO_3 в растворе с pH 2,5 (2)

Это свидетельствует о слабой сорбционной способности полиядерных гидроксокомплексов $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$, обусловленной, возможно, тем, что заряд, приходящийся на весь полиядерный гидроксокомплекс, очень мал. В результате присутствие даже однозарядных конкурирующих Na^+ -катионов в растворе приводит к значительному уменьшению сорбции Fe(III) силикагелем.

В случае Fe(III) в процессе сорбции силикагелем не изменяется соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$ в растворе. Это означает, что сорбционная способность мооядерных гидроксокомплексов $\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$ или равна, или больше сорбционной способности Fe^{3+} -катионов. Причем, как и в случае Pu(IV), наблюдается увеличение сорбции с увеличением концентрации постороннего электролита в растворе.

Оказалось, что полиядерные гидроксокомплексы $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ изменяют сорбционную активность по мере выдерживания раствора. Из табл. 2.4 видно, что при pH 3 из растворов, выдержанных менее 120 ч, преимущественно (по сравнению с мономерными формами) сорбируются полиядерные формы. Выдерживание растворов более 120 ч приводит к резкому уменьшению сорбционной активности полиядерных форм Fe(III). Таким образом, получается, что по мере завершения состава и структуры полиядерные гидроксокомплексы Fe(III) теряют сорбционную способность.

Приведенные выше данные показывают, что в самых разнообразных реакциях в области гидролиза поливалентных ме-

талл-ионов наблюдается проявление специфических свойств. Однако в большинстве случаев нельзя с определенностью установить, какой формой комплекса, моноядерной или полиядерной, обуславливается проявление того или иного свойства. Не ясна также роль самой среды, меняющейся с изменением кислотности раствора.

Нужно отметить, что проявление специфических свойств гидролизovanными формами металл-ионов не носит всеобщего характера. В одних реакциях гидролизovанные формы проявляют повышенную химическую активность, а в других наблюдается ее уменьшение. Так, например, показано, что сорбция Pu(IV) силикагелем уменьшается по мере старения растворов плутония. Наблюдаемый результат авторы связывают с образованием полиядерных комплексов Pu(IV). При переходе в гидролизovанное состояние Zr(IV) понижает свою реакционную способность по отношению к органическим реагентам. Аналогичное явление наблюдается при сорбции Pu(IV), Zr(IV), Hf(IV), Eu(III), Y(III) катионообменной смолой: с увеличением pH раствора уменьшается величина сорбции металл-ионов. Это можно объяснить тем, что гидролиз приводит к уменьшению заряда металл-иона и, как результат, наблюдается резкое уменьшение его сорбционной способности. Перечисленные примеры позволяют заключить, что одного факта образования гидроксокомплексов металл-ионов недостаточно для того, чтобы проявились специфические особенности их поведения. Например, гидроксокомплексы $\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$ специфически сорбируются силикагелем и не сорбируются ионообменной смолой КУ-2. Гидроксокомплексы $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ специфически взаимодействуют с органическим реагентом арсеназо-1, сорбируются катионитом КУ-2 и не взаимодействуют с органическим реагентом арсеназо-3. Для выяснения причин, приводящих к проявлению повышенной химической активности гидроксокомплексов металл-ионов в растворах, необходимы детальные исследования по установлению состава, формы и устойчивости гидроксокомплексов с использованием совокупности физико-химических методов. Кроме того, нужны исследования по установлению закономерностей поведения гидроксокомплексов металл-ионов (радионуклидов) в самых разнообразных процессах, что позволит целенаправленно использовать их в решении ряда крупных научных и прикладных проблем.

2.3. Состояние микроколичеств радионуклидов в растворах

Состояние радионуклидов при микроконцентрациях в растворах определяется явлением гидролиза металл-ионов (радионуклидов) с образованием моно- и полиядерных гидроксокомплексов в растворах.

Радионуклиды в водных растворах могут находиться в самых разнообразных формах, основными из которых являются:

- гидратированные катионы $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n^{z+}$;
- моноядерные гидроксокомплексы $[\text{Me}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_q]^{(z-n)+}$;
- полиядерные гидроксокомплексы $[\text{Me}_p(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_q]^{(zp-n)+}$;
- анионгидроксокомплексы $[\text{Me}(\text{An}^x)_n(\text{OH})_q]^{(z-nx-q)+}$;
- гетероядерные комплексы $[(\text{Me}_1)_p(\text{Me}_2)_r(\text{OH})_q]^{(pz1+rz2)-q}$;
- коллоидные и псевдоколлоидные частицы.

Образование моноядерных гидроксокомплексов определяется в первую очередь концентрацией OH^- -ионов в растворе, а образование полиядерных гидроксокомплексов металл-ионов (радионуклидов) зависит не только от концентрации OH^- -ионов, но и, в значительной степени, от концентрации металл-ионов в растворе, поскольку по мере ее увеличения вероятность столкновения нескольких ионов увеличивается и, как следствие, возрастает вероятность образования полиядерных комплексов в растворе.

По мнению ряда ученых (Л.Г. Силлен, К.Б. Яцимирский и др.) и согласно анализу имеющегося экспериментального материала по гидролитическим свойствам ряда металл-ионов, нижней концентрационной границей процесса полимеризации металл-ионов является концентрация $\sim 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В то же время в работах радиохимического характера утверждается, что радионуклиды могут образовывать частицы коллоидного размера даже при концентрации их в растворе $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л и менее. В этой связи кажется целесообразным рассматривать вопрос о состоянии радионуклидов в растворах в совокупности с имеющимися сведениями об условиях образования металл-ионами полиядерных комплексов в растворах.

История вопроса о коллоидных свойствах радионуклидов началась с работ Ф. Панета, выполненных в 1913 г. Было обнаружено, что Вi и Рo при концентрации $\sim 1 \cdot 10^{-11}$ моль/л проявляют коллоидные свойства в слабокислых и нейтральных растворах. Ф. Панет связал это явление с гидролизом и обра-

зованием основных солей или гидроксидов. Утверждалось, что изотопы полония и висмута, несмотря на чрезвычайно малые концентрации ($\sim 1 \cdot 10^{-11}$ моль/л), могут образовывать истинные коллоиды в растворе. Р. Зигмонди высказал мысль, что коллоидные свойства Bi и Po проявляются в результате адсорбции радионуклидов на невидимых частицах коллоидного размера, всегда присутствующих в незначительных количествах в растворах, т.е. утверждалось, что при низких концентрациях радионуклиды могут проявлять коллоидные свойства, образуя адсорбционные коллоиды (псевдоколлоиды). Таким образом, с самого начала обнаружения коллоидных свойств радионуклидов были выдвинуты две точки зрения по вопросу о природе образующихся коллоидов. В дальнейшем каждая из них находила сторонников: псевдоколлоидной придерживались О. Хан, О. Вернер, С. Шамье и др.; истинно коллоидной – И.Е. Старик, М.Н. Гайсинский, А.П. Ратнер, Г. Швейцер и др.

В 1930-е гг. И.Е. Старик для решения вопроса о природе коллоидов полония исследовал его адсорбцию на поверхностях (пергаменте, стекле), близких по своей природе к коллоидным загрязнениям в растворе в том интервале pH, в котором наблюдалось проявление коллоидных свойств полония. На основании полученных данных (рис. 2.23) было установлено несоответствие максимума адсорбции и проявления коллоидных свойств радиоактивных изотопов, что явилось надежным доказательством существования истинных коллоидов полония в растворе. Действительно, поскольку адсорбция Po(IV) на стекле максимальная при pH 5,0, а коллоидных свойств

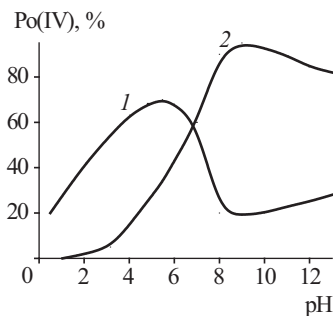


Рис. 2.23. Адсорбция Po(IV) на стекле (1) и проявление его коллоидных свойств (2)

при этом значении pH он не проявляет, логично было сделать вывод, что адсорбция не играет решающей роли в образовании коллоидов полония. К такому же выводу пришли авторы работ, утверждающие, что если адсорбция играет решающую роль в образовании коллоидов, то коллоидные свойства в растворе должны проявлять и анионы. Поскольку не было обнаружено проявления коллоидных свойств SO_4^{2-} -, PO_4^{3-} -анионами в широком интервале pH, то, по мнению авторов, и в случае катионов адсорбция не играет решающей роли в образовании коллоидов.

Из рис. 2.23 видно, что максимум адсорбции Po(IV) на поверхности стекла соответствует минимуму проявления коллоидных свойств полонием. Отсюда, казалось бы, вытекает логический вывод (который и сделан автором), что адсорбция не играет существенной роли в образовании коллоидов полония. Однако при pH 4,0–5,0 адсорбция Po(IV) максимальная на поверхности стекла. Это означает, что адсорбция должна быть значительной и на коллоидных загрязнениях в растворе, поскольку в основе адсорбционного метода лежит предположение об одинаковой адсорбционной природе поверхности стекла и коллоидных загрязнений в растворах. Следовательно, при pH 4,0–5,0 Po(IV) должен находиться в растворе в виде адсорбционных коллоидов (псевдоколлоидов). Действительно, дальнейшие исследования по состоянию Po(IV) в водных растворах показали, что наблюдается полное соответствие максимума адсорбции Po(IV) на стекле максимуму проявления им коллоидных свойств (рис. 2.24).

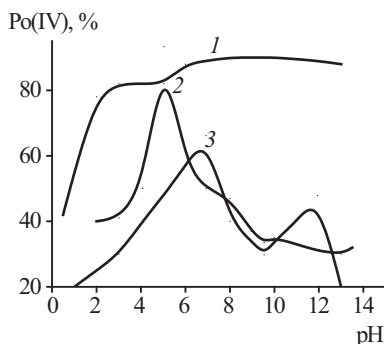


Рис. 2.24. Ультрафильтрация Po(IV) через целлофан (1), адсорбция на стекле (2), фильтрование через биологический фильтр (3)

Можно предположить, что резкое уменьшение адсорбции $Po(IV)$ на поверхности стекла при $pH > 5,0$ связано с образованием истинных отрицательно заряженных коллоидов полония, которые не могут адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности стекла и поверхности коллоидных загрязнений в растворе. Именно такой вывод делают многие авторы на основании наблюдаемого уменьшения коэффициента адсорбции после максимума на зависимости «адсорбция – pH раствора».

Однако в результате тщательного исследования состояния $Po(IV)$ в растворах авторы пришли к заключению, что возникновение максимума на зависимости «адсорбция – pH раствора» нельзя объяснить образованием истинных коллоидов $Po(IV)$ и перезарядкой их до отрицательного знака заряда. Дело в том, что из данных, полученных методами электрохимического осаждения $Po(IV)$ на меди, ультрафильтрации и электрофореза, следовало, что $Po(IV)$ в области $pH\ 5,0-7,0$ находится в растворе в псевдоколлоидном состоянии.

При исследовании адсорбции La на поверхности стекла при концентрации $La\ 1 \cdot 10^{-14}$ моль/л была получена зависимость «адсорбция – pH раствора» с довольно четким максимумом при $pH\ 7,0$ (рис. 2.25). Уменьшение адсорбции при $pH > 7,0$ авторы не связывают с образованием истинных коллоидов лантана, так как, по их мнению, это возможно только в случае, когда достигается произведение растворимости (ПР) гидроксида соответствующего элемента. При концентрации $La\ 1 \cdot 10^{-14}$ моль/л ПР гидроксида $La(OH)_3$ достигается лишь

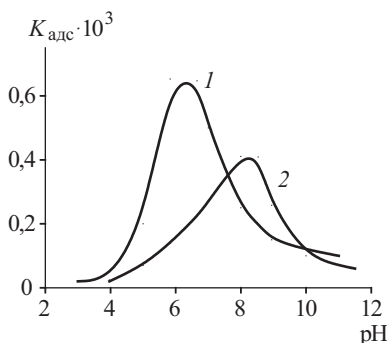


Рис. 2.25. Адсорбция La на стекле при концентрации $1 \cdot 10^{-14}$ (1), $1 \cdot 10^{-7}$ (2) моль/л

при рН 11,0. Кроме того, если связывать появление максимума при рН 7,0 и концентрации $\text{La } 1 \cdot 10^{-14}$ моль/л с образованием истинных коллоидов, тогда увеличение его концентрации на семь порядков (до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л) должно было бы сдвинуть максимум адсорбции в сторону меньших значений рН ($< 7,0$). Однако наблюдалась противоположная картина: увеличение концентрации до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л приводит к сдвигу максимума адсорбции La в сторону больших значений рН (8,0–9,0) (рис. 2.25).

Таким образом, экспериментальные данные, полученные для Po(IV) и La, показали: вывод, что четкий максимум при каком-то значении рН не обязательно свидетельствует об образовании истинных отрицательно заряженных коллоидов в растворе, в ряде случаев является ошибочным.

Вывод об образовании истинных коллоидов полония делается на основании результатов по фильтрованию растворов Po(IV) через биологические фильтры с диаметром пор ~ 300 мкм. Принимается, что такими фильтрами задерживаются лишь крупнодисперсные частицы, т.е. псевдоколлоиды.

Из рис. 2.24 видно, что 41,5% Po(IV) при рН 11,9 задерживается биологическим фильтром, поэтому авторами делается вывод, что при рН $> 11,0$ Po(IV) находится в растворе в виде псевдоколлоидов. При рН 8,0 биологический фильтр задерживает 35,5% Po(IV), тем не менее утверждается, что при этом значении рН полоний находится в растворе в виде истинных коллоидов. При рН 3,0, когда задерживается 10–15% Po(IV), авторы заключают, что Po(IV) находится в растворе в виде псевдоколлоидов. Сопоставление данных, полученных разными методами (см. рис. 2.24), показывает, что при рН 9,0 адсорбция Po(IV) на стекле незначительная, и в то же время делается вывод об образовании в растворе истинных коллоидов. При рН 12,0 адсорбции Po(IV) на стекле также не наблюдается, но авторы тем не менее утверждают, что при данных условиях в растворе образуются псевдоколлоиды Po(IV).

По мнению автора данного пособия, появление совершенно противоречивых выводов началось с того момента, когда было установлено, что уменьшение адсорбции после максимума не связано с образованием истинных коллоидов полония в растворе, и когда в последующих работах появление максимума на кривых «адсорбция – рН раствора» продолжали связывать с образованием истинных коллоидов радионуклидов в растворах. Например, на основании экспериментальных

данных делается вывод о том, что, начиная с $\text{pH} > 3,0$, Zr(IV) находится в растворе в виде истинных отрицательно заряженных коллоидов (рис. 2.26). В то же время методом диффузии показано, что при той же самой концентрации Zr(IV) $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л, при которой проводилось исследование в интервале $\text{pH} 4,0\text{--}8,0$, он находится в растворе в виде псевдоколлоидов. Действительно, из графика, представленного на рис. 2.27, видно, что радиус частиц с увеличением до $\text{pH} 8,0$ возрастает, т.е. возрастает доля Zr(IV) в псевдоколлоидном состоянии. На основании того, что радиус частиц циркония уменьшается, начиная с $\text{pH} > 8,0$, можно сделать вывод, что истинные коллоиды Zr(IV) образуются лишь при $\text{pH} > 8,0$. Но такое заключение не обоснованно, так как при $\text{pH} 3,0$ и $9,0$

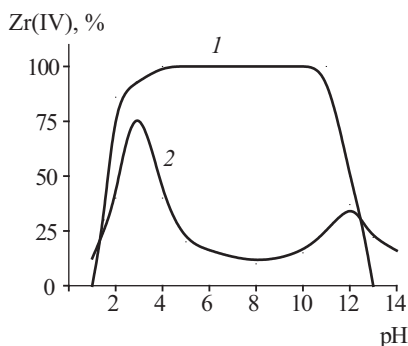


Рис. 2.26. Ультрафильтрация растворов Zr(IV) (1) и адсорбция на стекле (2)

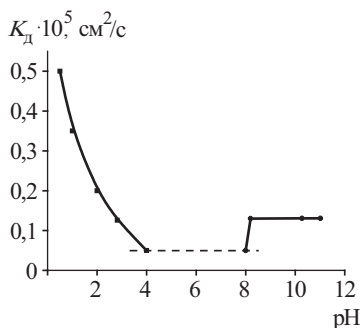


Рис. 2.27. Изменение коэффициента диффузии Zr(IV) в зависимости от pH раствора

радиус частиц одинаков, а при pH 3,0 Zr(IV) находится в виде псевдоколлоидов. Следовательно, по размеру частиц нельзя сделать однозначного заключения о природе коллоидов радионуклидов в растворе.

Аналогичные противоречия обнаруживаются при анализе экспериментальных данных, полученных при исследовании других радионуклидов.

Необходимо отметить, что в основном экспериментальные данные, полученные разными методами, довольно хорошо согласуются между собой. Противоречия же возникают, по мнению автора, при объяснении этих данных, когда делаются заключения о природе коллоидов радионуклидов, образующихся при их микроконцентрациях в растворах, и когда результаты опытов рассматриваются в отрыве от адсорбционных данных.

Особо следует подчеркнуть, что идея, лежащая в основе адсорбционного метода, предложенного И.Е. Стариком, очень проста и разумна. Считая, что основным коллоидным загрязнением в растворах являются частички кремнекислоты, И.Е. Старик предложил наряду с проявлением коллоидных свойств радионуклида в определенном интервале pH изучать адсорбцию этого радионуклида на поверхности стекла в том же самом интервале pH. Согласно имеющимся сведениям, на поверхности стекла при соприкосновении его с водными растворами образуется пленка коллоидной кремнекислоты, которая и определяет адсорбционные свойства поверхности стекла. Следовательно, при изучении адсорбции радионуклида на поверхности стекла (коллоидной пленке кремнекислоты) устанавливается возможность или невозможность адсорбции радионуклида на коллоидных загрязнениях (коллоидных частичках кремнекислоты) в растворе. Значит, единственным методом, который позволяет выяснить природу коллоидов радионуклидов, является метод адсорбции на стекле, на что указывает автор метода И.Е. Старик.

В то же время если метод адсорбции позволяет сделать выводы о природе коллоидов радионуклидов, то не ясно, почему в отношении к Po, Zr, Nb, La, Pa и др. зависимость «адсорбция – pH раствора» не дает однозначного ответа, при каких значениях pH раствора адсорбция на коллоидных загрязнениях значительная (и, следовательно, образуются псевдоколлоиды), а при каких значениях она не играет существенной роли (и, следовательно, образующиеся коллоиды представляют со-

бой истинные коллоиды радионуклида). На первый взгляд может показаться, что выбранный адсорбент – стекло – по своим адсорбционным свойствам отличается от коллоидных загрязнений, находящихся в растворе. В этом случае, действительно, исследовав адсорбцию на поверхности стекла, ничего нельзя было бы сказать о том, имеется ли адсорбция радионуклида на коллоидных загрязнениях в растворе. Однако анализ экспериментального материала, посвященного вопросам состояния радионуклидов в растворах, свидетельствует о том, что коллоидные загрязнения и поверхность стекла близки по своей адсорбционной природе. Очень существенный аргумент в пользу этого заключается в том, что для всех исследованных элементов начало рН адсорбции на поверхности стекла соответствует тому значению рН, при котором начинается образование псевдоколлоидов в растворе. Далее, по данным ряда авторов, поверхность стекла приобретает отрицательный знак заряда при рН 2,0–3,0. В соответствии с этим опыты по миграции радионуклидов в электрическом поле показывают, что значению рН начала адсорбции радионуклида на поверхности стекла соответствует перемена знака заряда радионуклида с положительного на отрицательный. Таким образом, метод адсорбции на стекле, предложенный И.С. Стариком для выяснения природы коллоидов радионуклидов в растворе, надежен и справедлив.

В целях большей наглядности дальнейшие рассуждения проведем, обсуждая экспериментальный материал, полученный при исследовании состояния четырехвалентного плутония при его концентрации $7 \cdot 10^{-6}$ моль/л в интервале рН 1,0–12,0. Для изучения состояния Pu(IV) в растворах использовались методы центрифугирования, ультрафильтрации через целлофановую мембрану, адсорбции и десорбции с поверхности стекла, миграции в электрическом поле. Ультрафильтрация, центрифугирование и миграция в электрическом поле являются прямыми методами определения состояния радионуклидов в растворах. С их помощью можно установить, образует ли исследуемый радионуклид коллоиды, и если образует, то, сопоставляя результаты опытов по ультрафильтрации и центрифугированию, можно определить процентное соотношение коллоидных частиц различной степени дисперсности и изменение этого соотношения с изменением состава раствора.

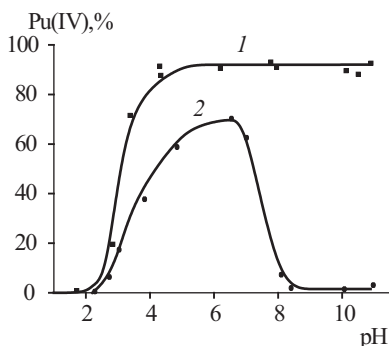


Рис. 2.28. Ультрафильтрация растворов Pu(IV) через целлофан (1) и центрифугирование (2)

Результаты опытов по ультрафильтрации и центрифугированию растворов Pu(IV) представлены на рис. 2.28. Из полученных данных видно, что, начиная с pH 2,8, Pu(IV) переходит в коллоидное состояние, причем степень дисперсности коллоидных частиц изменяется с изменением pH раствора. Для выяснения природы образующихся коллоидов (истинные или псевдоколлоиды) изучалась адсорбция Pu(IV) на поверхности стекла. Причем адсорбция исследовалась двумя различными способами. По первому способу опыты по адсорбции ставились так, как описано ранее: в слабокислый раствор вводился радиоактивный элемент, затем раствор добавлением щелочи доводился до нужного значения pH. Приготовленные таким образом рабочие растворы с различным значением pH выдерживались в течение 1 сут для установления равновесия, после чего в каждый раствор с заданным pH опускались кварцевые стекла. Через некоторое время (время опытов выбирается произвольно) стекла вынимались, ополаскивались спиртом и высушивались на воздухе. Содержание радиоактивного элемента на поверхности стекла определялось измерением радиоактивности стекла на регистрирующей установке. Адсорбция вычислялась из выражения

$$\text{Адсорбция, \%} = \frac{\text{Количество радионуклидов на } 1 \text{ см}^2 \text{ поверхности стекла}}{\text{Количество радионуклидов в } 1 \text{ см}^3 \text{ раствора}} \cdot 100 \%. \quad (2.3)$$

В результате для радиоактивных элементов, склонных к гидролизу, были получены зависимости значений адсорбции

от рН с четким максимумом при определенном, характерном для каждого радионуклида значении рН раствора. Уменьшение адсорбции после максимума связывается, как правило, с тем, что в растворе образуются истинные отрицательно заряженные коллоиды, которые не могут адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности стекла и коллоидных загрязнений в растворе. В случае Pu(IV) была получена зависимость адсорбции от рН раствора с четким максимумом при рН 3,0 (рис. 2.29).

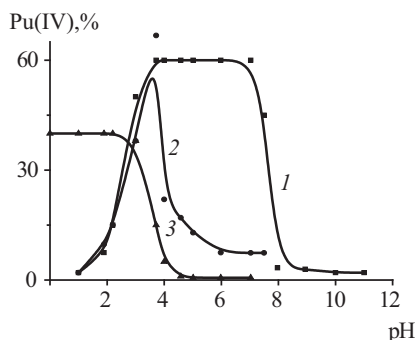


Рис. 2.29. Адсорбция Pu(IV) на поверхности стекла (опыты ставились по второму (1) и первому (2) способам); десорбция Pu(IV) с поверхности стекла растворами с тем же значением рН, при котором производилась адсорбция (3)

При проведении опытов по второму способу в колбочку наливали определенное количество H_2O , добавляли такое количество кислоты или щелочи, чтобы после введения исходного раствора плутония получить необходимое значение рН раствора. Время с момента введения радионуклида в раствор и до установления равновесия являлось временем адсорбции радионуклида на внутренней поверхности стеклянной колбочки. Введение радионуклида в раствор производилось при энергичном перемешивании раствора. Как видно из рис. 2.30, для установления адсорбционного равновесия достаточно 5 ч. Это время и было выбрано при постановке адсорбционных опытов по данному способу. Адсорбция определялась по убыли плутония по отношению к исходному его содержанию в растворе (см. рис. 2.29).

Одновременно с опытами по адсорбции ставились опыты по десорбции Pu(IV) с поверхности стекла растворами с теми

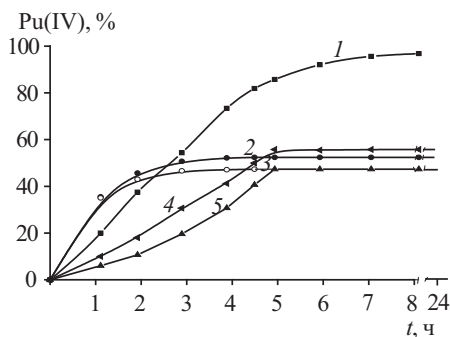


Рис. 2.30. Адсорбция Pu(IV) на поверхности стекла:

1 – pH 2,9 (опыты ставились по первому способу); 2 – pH 2,7; 3 – pH 2,1; 4 – pH 4,4; 5 – pH 7,3 (опыты ставились по второму способу)

же значениями pH, при которых проводилась адсорбция (см. рис. 2.29). Сопоставление результатов опытов по центрифугированию и адсорбции показывает, что зависимость количества Pu(IV), осаждающегося при центрифугировании, от pH раствора аналогична зависимости адсорбции Pu(IV) от pH раствора (см. рис. 2.29, кривая 1). Действительно, там, где адсорбция на стекле значительная, там и количество Pu(IV), осаждающегося при центрифугировании, достигает 60–70%. При pH > 7,5 адсорбция близка к нулевому значению и осаждение Pu(IV) при центрифугировании не наблюдается. Такая взаимосвязь количества Pu(IV), осаждающегося при центрифугировании, с его адсорбцией на стекле свидетельствует о том, что при центрифугировании оседают адсорбционные коллоиды (псевдоколлоиды). Неполное (~70%) осаждение Pu(IV) при центрифугировании объясняется, по-видимому, полидисперсностью самих коллоидных загрязнений.

Можно было думать, что аналогичное явление наблюдается и в случае Pu(IV) и что с этим связано появление двух адсорбционных зависимостей при изучении адсорбции двумя указанными способами (см. рис. 2.29). Однако полученный экспериментальный материал не подтверждает этого. Из данных, представленных на рис. 2.30, видно, что адсорбция Pu(IV) не изменяется за время контакта раствора с поверхностью стекла в течение 24 ч. Это означает, что, попав на поверхность стекла, плутоний остается на ней сколь угодно долго. Точно так же, адсорбировавшись на коллоидных загрязне-

ниях раствора, он остается на них и его перераспределение между раствором и адсорбирующей поверхностью не происходит. На это указывают и результаты опытов по центрифугированию.

При исследовании состояния микроколичеств Ru(IV) ($C_{\text{Ru}} \sim 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л) были получены две адсорбционные зависимости (рис. 2.31). Резкое уменьшение коэффициента адсорбции, начиная с $\text{pH } 5,0$, авторы объясняют образованием в растворе истинных отрицательно заряженных коллоидов рутения. Сдвиг максимума (кривая 2) объясняется предположением, что в момент введения рутения в растворе образуются переходные к коллоидным формы. Адсорбция этих форм на коллоидных загрязнениях приводит к образованию неустойчивого псевдоколлоидного состояния рутения в растворе. При выдерживании раствора в течение 24 ч происходит переход от псевдоколлоидного к истинно коллоидному состоянию и в результате этого наблюдается изменение адсорбционного поведения Ru(IV) (рис. 2.31, кривая 1).

При центрифугировании растворов Pu(IV) и Zr(IV) количество осаждающихся плутония и циркония не изменяется при выдерживании растворов в течение 1, 3 и 10 сут (рис. 2.32). Если бы в момент введения радиоактивного элемента происходило образование неустойчивого псевдоколлоидного состояния и со временем выдерживания раствора происходил бы переход к устойчивому истинно коллоидному состоянию, тогда количество осаждающегося радиоактивного элемента

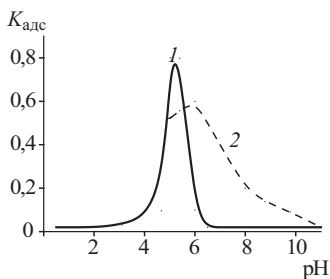


Рис. 2.31. Адсорбция Ru(IV) на стекле:

1 – через 24 ч после приготовления рабочего раствора; 2 – из свежеприготовленного раствора

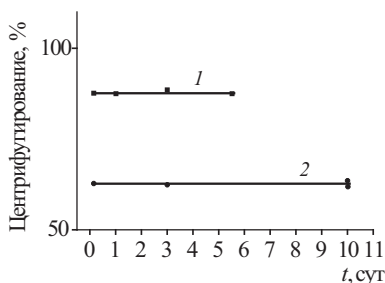


Рис. 2.32. Осаждение радионуклидов при центрифугировании в зависимости от времени выдерживания растворов:

1 – Zr(IV) ; 2 – Pu(IV)

при центрифугировании должно было бы уменьшаться, так как уменьшилось бы количество псевдоколлоидов в растворе.

Рассмотрим данные по электромиграции Pu(IV) для двух концентраций плутония в растворе (табл. 2.5). При концентрации Pu(IV) $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л в растворе образуются только истинные коллоиды плутония, так как при центрифугировании наблюдается осаждение видимого гидроксидного осадка плутония. Из данных, приведенных в таблице, видно, что образование отрицательно заряженных коллоидов Pu(IV) происходит при $pH > 8,5$. Это означает, что появление отрицательно заряженных коллоидов при $pH > 3,2$ (концентрация плутония $7 \cdot 10^{-7}$ моль/л) связано с тем, что положительно заряженные формы плутония адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности коллоидных загрязнений, т.е. образуются псевдоколлоиды плутония.

Таблица 2.5. Миграция Pu(IV) в электрическом поле

pH	Знак заряда Pu(IV) при $C_{Pu} 7 \cdot 10^{-7}$ моль/л	pH	Знак заряда Pu(IV) при $C_{Pu} 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л
1,0	+	1,0	+
2,1	+	2,0	+
2,6	+	3,0	+
3,2	±	4,5	+
3,5	±	5,2	+
4,4	—	7,0	+
7,7	—	7,5	+
9,9	—	8,5	±
10,6	—	10,1	—
		11,4	—

Опыты по десорбции Pu(IV) с поверхности стекла (см. рис. 2.29) показывают, что, начиная с $pH > 3$, при котором Pu(IV) проявляет коллоидные свойства, адсорбция Pu(IV) протекает необратимо, и это указывает на невозможность перехода от псевдоколлоидного к истинно коллоидному состоянию, сколько бы долго ни выдерживались растворы плутония.

Таким образом, совокупное рассмотрение результатов опытов по адсорбции, центрифугированию выдержанных различное время растворов, электромиграции Pu(IV) при различных концентрациях плутония в растворе, десорбции приводит

к заключению, что в результате первоначального акта адсорбции (в момент введения радиоактивного элемента) в растворе образуется устойчивое псевдоколлоидное состояние.

При сопоставлении зависимости «адсорбция – pH раствора» (см. рис. 2.29, кривая 2) с зависимостью по десорбции Pu(IV) (см. рис. 2.29, кривая 3) видно, что резкое уменьшение адсорбции наблюдается, начиная с $\text{pH} > 3,0$, когда происходит резкое уменьшение десорбции Pu(IV) с поверхности стекла. Отсюда понятен и сам факт появления максимума на зависимости «адсорбция – pH раствора». При исследовании адсорбции по первому способу (т.е. когда изучается зависимость «адсорбция – pH раствора») раствор с введенным радионуклидом при каждом значении pH выдерживается в течение ~ 1 сут. Как показывают опыты по кинетике адсорбции (см. рис. 2.30), этого времени достаточно для того, чтобы в растворе установилось адсорбционное равновесие, т.е. завершился первичный процесс распределения радионуклида между стенками используемого сосуда, коллоидными загрязнениями и раствором. Только после этого в раствор вводится адсорбирующая поверхность стекла (обычно в виде полированных кварцевых пластинок). В таком случае значения адсорбции на вновь вводимой поверхности стекла зависят от того, какая доля радионуклида осталась в растворе в свободном состоянии, и от того, обратимо или необратимо радионуклид адсорбировался на поверхности стенок сосуда и коллоидных загрязнениях, находящихся в растворе.

В случае Pu(IV) видно, что при $\text{pH} < 3,0$, когда адсорбция протекает обратимо, введение в равновесную систему свежей адсорбирующей поверхности стекла будет нарушать равновесие в системе, в результате чего происходит перераспределение Pu(IV) между твердой поверхностью и раствором. На наличие процесса перераспределения Pu(IV) указывают результаты опытов по кинетике адсорбции. Из рис. 2.30 видно, что адсорбционное равновесие из выдержанных растворов при $\text{pH} 2,9$ не достигается за 10 ч. В то же время когда исследуется первичный акт распределения Pu(IV), то при $\text{pH} 2,7$ адсорбционное равновесие устанавливается за 3 ч. Это означает, что в первом случае (см. рис. 2.30, кривая 1) происходит не только процесс адсорбции Pu(IV) на поверхности кварцевых стекол, но и процесс десорбции его со стенок сосуда и коллоидных загрязнений, присутствующих в растворе. При $\text{pH} > 3,0$, когда адсорбция Pu(IV) происходит необратимо, пе-

перераспределение плутония при введении свежей адсорбирующей поверхности не наблюдается и в результате коэффициент адсорбции незначителен. Следовательно, уменьшение адсорбции при $\text{pH} > 3,0$ (т.е. в условиях необратимой адсорбции Pu(IV)) связано не с тем, что адсорбция на стекле при этих условиях невозможна вследствие образования истинных отрицательно заряженных коллоидов, а с тем, что значительная доля Pu(IV) уже необратимо адсорбировалась на поверхности коллоидных загрязнений в растворе. Отсюда ясно, что выражение (2.3) дает заниженные значения адсорбции во столько раз, во сколько раз количество свободного радионуклида в 1 см^3 раствора будет меньше, чем количество радионуклида, адсорбированного на коллоидных загрязнениях.

Исследования по выяснению состояния микроколичеств в растворах радионуклидов Zr(IV) , Nb(V) , Eu(III) , Fe(III) , Sc(III) , Cr(III) , U(VI) , U(IV) показали, что во всех случаях поведение радионуклидов описывается адсорбционной зависимостью, полученной по второму способу, т.е. когда исследуется первичный акт распределения радионуклида между раствором и адсорбирующей поверхностью. Например, при изучении адсорбции Zr и Nb на поверхности стекла двумя указанными способами были получены две зависимости значений адсорбции от pH раствора. При исследовании адсорбции на кварцевых стеклах из выдержанных растворов (первый способ) зависимость от pH раствора имеет четкий максимум в случае Zr при $\text{pH } 2,3$ (рис. 2.33), а в случае Nb – при $\text{pH } 2,0$ (рис. 2.34). Точно такие же зависимости с максимумом

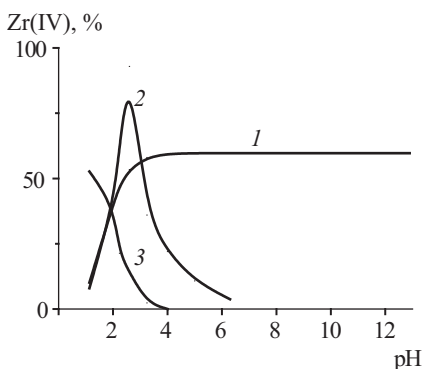


Рис. 2.33. Адсорбция Zr(IV) на поверхности стекла (опыты ставились по второму (1) и первому (2) способам) и десорбция Zr(IV) с поверхности стекла (3)

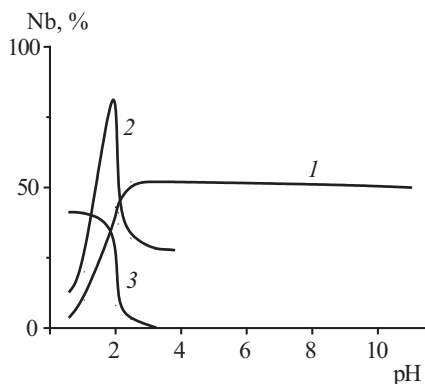


Рис. 2.34. Адсорбция Nb на поверхности стекла (опыты ставились по второму (1) и первому (2) способам) и десорбция Nb с поверхности стекла (3)

были получены для Zr и Nb. Уменьшение адсорбции после достижения максимального значения объясняется авторами тем, что Zr и Nb образуют в этих условиях (концентрация Zr $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л, Nb $1 \cdot 10^{-11}$ моль/л) истинные отрицательно заряженные коллоидные частицы, которые в силу своего отрицательного заряда не могут адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности стекла и, следовательно, на поверхности коллоидных загрязнений в растворе.

В то же время опыты по адсорбции Zr и Nb на поверхности стекла с момента введения радионуклидов в раствор показывают, что адсорбция Zr и Nb, достигая максимального значения при pH 2,0–2,5, остается постоянной вплоть до pH 13,0. Сам факт наличия значительной адсорбции Zr и Nb на поверхности стекла означает, что в этих условиях их адсорбция столь же значительна и на поверхности коллоидных загрязнений в растворе. Это свидетельствует о том, что, начиная с pH 2,0–2,5, Zr и Nb с момента их введения в раствор переходят в псевдоколлоидное состояние.

Опыты по десорбции Zr и Nb (рис. 2.33, 2.34) показывают, что обратимость адсорбции Zr и Nb резко падает, начиная с pH > 2,0, т.е. с началом перехода в коллоидное (псевдоколлоидное) состояние. Эти данные свидетельствуют о том, что образовавшееся в момент введения Zr и Nb в раствор псевдоколлоидное состояние устойчиво во времени. Опыты по центри-

фугованию растворов Zr(IV) (см. рис. 2.32) показывают, что в области значительной адсорбции циркония при pH 3,0–6,0 наблюдается осаждение циркония при центрифугировании растворов на обычной лабораторной центрифуге при скорости 3000 об/мин. Сам факт осаждения циркония при центрифугировании указывает на образование псевдоколлоидов циркония в растворе.

Экспериментальный материал, полученный при исследовании Pu(IV), Zr(IV) и Nb(V), показывает, что наличие максимума на зависимости «адсорбция – pH раствора» не связано с образованием истинных отрицательно заряженных коллоидов в растворе. Уменьшение адсорбции после максимума является результатом необратимой адсорбции радионуклидов на коллоидных загрязнениях, которые всегда присутствуют в растворе, т.е. связано с образованием устойчивого псевдоколлоидного состояния радионуклидов в растворах.

Псевдоколлоидное состояние может образоваться в результате адсорбции на коллоидных загрязнениях самых разнообразных форм радионуклида. Это могут быть и гидратированные катионы $Me(H_2O)_n^{z+}$, и мооядерные гидроксокомплексы $Me(OH)_n^{(z-n)+}$, и, наконец, полиядерные гидроксокомплексы $Me_p(OH)_n^{(zp-n)+}$. С изменением pH раствора меняется соотношение различных форм металл-иона в растворе и, как следствие, изменяется природа псевдоколлоидов. Если участие катионов и мооядерных форм радионуклидов при их микроконцентрациях в образовании псевдоколлоидов очевидно, то возможность образования псевдоколлоидов за счет адсорбции полиядерных форм еще подлежит выяснению. Понятие «микроконцентрация» охватывает очень широкий диапазон концентраций радионуклидов в растворах (от $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-14}$ моль/л и менее). Если для образования мооядерных гидроксокомплексов $Me(OH)_n$ концентрация радионуклида в растворе не играет существенной роли, то для образования полиядерных гидроксокомплексов очень существенно, находится ли радионуклид при концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ или $1 \cdot 10^{-14}$ моль/л. В случае Pu(IV) при его концентрации в растворе $7 \cdot 10^{-7}$ моль/л при pH > 8,0 не наблюдается адсорбции на поверхности стекла, он не осаждается при центрифугировании и в то же время полностью задерживается целлюфановым фильтром (см. рис. 2.28). На основании этих данных сле-

дует вывод, что, начиная с $\text{pH} > 8,0$, Pu(IV) образует в растворе истинные отрицательного заряда коллоидные частицы. Образование коллоидных частиц возможно только в том случае, если в первый же момент введения плутония в раствор с $\text{pH} > 8,0$ происходит образование отрицательно заряженных мооядерных гидроксокомплексов, которые в силу своего одноименного заряда не могут адсорбироваться на поверхности стекла и коллоидных загрязнениях раствора и, в свою очередь, могут соединяться друг с другом, образуя частички коллоидного размера.

При $\text{pH} < 8,0$ Pu(IV) находится в растворе в виде псевдоколлоидов. Однако невозможно утверждать, что, например, при $\text{pH} 7,0$ псевдоколлоиды плутония образованы в результате адсорбции его полиядерных форм на коллоидных загрязнениях раствора. При введении в раствор с $\text{pH} 7,0$ Pu(IV) в первую очередь образуются мооядерные гидроксокомплексы, поскольку скорость их образования исчисляется долями секунды. Гидроксокомплексы способны и к реакции полимеризации, и к адсорбированию на коллоидных загрязнениях раствора. Скоростями этих двух процессов (полимеризации и адсорбции) и будет определяться природа псевдоколлоидов.

Опыты по адсорбции Pu(IV) на поверхности стекла показывают, что в интервале $\text{pH} 3,0\text{--}7,5$ адсорбционное равновесие устанавливается за 5 ч. В то же время исследования по кинетике процесса полимеризации показали, что протекают они очень медленно. Так, например, при исследовании процесса полимеризации Fe(III) в растворе было установлено, что при концентрации $\text{Fe(III)} 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $\text{pH} 3,0$ образуются частички $\text{Fe}_2(\text{OH})_{5,7}^{+0,3}$. Время установления равновесия составляет ~ 20 сут при сравнительно высокой концентрации железа в растворе ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). При этом образуются не частички коллоидного размера, а лишь полиядерные комплексы. Естественно, что если бы и была возможность образования частичек при микроконцентрации радионуклидов меньше $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, то кинетически этот процесс проходил бы за сравнительно большой промежуток времени. Поскольку на коллоидных загрязнениях адсорбция происходит со значительно большей скоростью, то конечным результатом и будет псевдоколлоидное состояние за счет адсорбции мооядерных форм радионуклида.

К такому же заключению приводит и рассмотрение данных по полимеризации металл-ионов в растворах. Из табл. 2.6 видно, что образование даже простых частиц (двухъядерных комплексов, а не коллоидов) возможно лишь при концентрациях металл-ионов не менее $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Таким образом, ни термодинамически, ни кинетически невозможно образование частиц коллоидного размера при концентрациях радионуклидов в растворах менее $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Таблица 2.6. Начальные условия образования полиядерных комплексов металл-ионов в растворах

Металл-ион	Концентрация металл-иона, моль/л	Состав комплекса
Pu(IV)	$1 \cdot 10^{-5}$	$\text{Pu}_2(\text{OH})_n$
Fe(III)	$1 \cdot 10^{-4}$	$\text{Fe}_2(\text{OH})_{5,7}^{+0,3}$
Sc(III)	$1 \cdot 10^{-3}$	$\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+}$
Cr(III)	$1 \cdot 10^{-6}$	$\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$
Y(III)	$1 \cdot 10^{-3}$	$\text{Y}_2(\text{OH})_2^{4+}$
Cd(II)	$1 \cdot 10^{-1}$	$\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$
Hg(II)	$1 \cdot 10^{-1}$	$\text{Hg}_2(\text{OH})_2^{2+}$

2.4. Производство растворимости гидроксидов металл-ионов и образование коллоидов радионуклидов в растворах

В ряде случаев вопросы об условиях образования коллоидов и природе коллоидов радионуклидов решаются с помощью произведения растворимости гидроксида соответствующего элемента. Задача, по мнению исследователей, состоит лишь в том, чтобы определить, при каком значении рН раствора (при заданной концентрации радионуклида) будет достигаться ПР, а отсюда будто бы сами собой решаются вопросы о проявлении коллоидных свойств и природе образующихся коллоидов. В монографии С.Е. Бреслера указывается, что, «так как для образования истинного радиоколлоида необходимо, чтобы концентрация растворенного вещества превосходила концентрацию насыщения, то нужно сначала рассмотреть произведения растворимости труднорастворимых соединений, образуемых радиоактивными элементами. Рассмотрев количественную сторону, можно предсказать, какие именно

вещества и в каких условиях должны обнаруживать коллоидные свойства».

И.Е. Старик утверждал, что для образования истинных коллоидов радионуклидов не требуется особых условий, связанных с радиоактивным распадом, достаточно соблюдения основного условия – достижения произведения растворимости гидроксида.

Казалось бы, при таком упрощенном подходе вообще не может быть никакой проблемы решения вопроса о природе коллоидов радионуклидов. Достаточно только взять из справочника численное значение ПР соответствующего элемента и подсчитать, при какой концентрации радионуклида и каком значении рН будут образовываться истинные коллоиды.

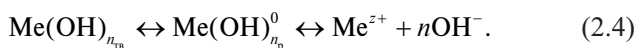
Обсуждению вопроса о ПР как константе, характеризующей способность к растворению твердых веществ, посвящено несколько работ, но все они в основном касаются вопроса о ПР кристаллических веществ. В этом случае по мере достижения состояния насыщения в осадок выделяется одна-единственная форма химического взаимодействия катиона и аниона, как бы ни изменялись условия в растворе.

По вопросу о ПР гидроксидов металл-ионов имеется достаточное количество работ, и автор лишь одной из них указывает, что ПР веществ, очень мало растворимых и склонных осаждаться в коллоидной форме, не может рассматриваться как истинная константа. Этот вывод сделан М. Гайсинским на основании того, что при вычислении ПР трудно учесть и, как правило, не учитываются влияние CO_2 , возраст осадков, медленное установление равновесия между фазами, адсорбция на посторонних коллоидных частичках, неполное разделение фаз, размер образующихся частиц. Также отмечается, что растворимость аморфной формы не только отличается от растворимости кристаллической фазы, но и зависит от состояния, в котором аморфная форма находится в данный момент. Закон действующих масс действителен для стабильной модификации, когда имеется равновесие между раствором и твердой фазой. Аморфная фаза не находится в истинном равновесии, следовательно, она больше не находится в равновесии со своим раствором.

Таким образом, М. Гайсинский и И. Кольтгоф в числе других факторов указывают на неравновесность подобных систем, вследствие чего к ним не может быть применен закон

действующих масс. В то же время в литературе можно найти численные значения ПР гидроксидов почти для всех трех- и четырехвалентных элементов, причем в основном не приводятся доказательства равновесности полученной системы и, что особенно необходимо подчеркнуть, как правило, не приводятся данных о составе осадка, так что часто неизвестно, растворимость какого соединения определена.

Определение ПР гидроксидов металл-ионов заключается либо в нахождении равновесных с осадком концентраций Me^{z+} и OH^- -ионов, либо в определении pH начала образования осадка гидроксида из раствора известной концентрации металл-иона. В обоих случаях необходимы доказательства, что твердая фаза представляет собой именно гидроксид $\text{Me}(\text{OH})_n$ и осадок находится в равновесии с растворенными формами:



При изменении концентрации как металл-иона, так и OH^- -ионов в растворе должно сохраняться указанное равновесие, т.е. при различных концентрациях металл-ионов или разных значениях pH образующийся осадок должен быть одного и того же состава $\text{Me}(\text{OH})_n$. В то же время рядом исследователей показано, что при титровании растворов солей щелочами, как правило, образуются не чистые гидроксиды, а основные соли, состав которых изменяется с изменением состава раствора. Например, установлено, что в случае $\text{Pu}(\text{IV})$ осадок, образующийся при pH 2,0 в сернокислых растворах, имеет состав $\text{Pu}(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_4$, а при увеличении pH происходит непрерывное изменение состава осадка, который в конце осаждения выражается формулой $\text{Pu}(\text{OH})_{3,85}(\text{SO}_4)_{0,15}$. В случае $\text{Th}(\text{IV})$ наблюдалось, что изменение концентрации тория в растворе на порядок практически не изменяет pH начала выпадения гидроксидного осадка (табл. 2.7). Это опять-таки свидетельствует о том, что при различных концентрациях тория образуются осадки различного состава.

Авторы наблюдали, что при изменении концентрации $\text{Zr}(\text{IV})$ в растворе отношение OH/Me меняется, что говорит об образовании осадка не чистого гидроксида $\text{Zr}(\text{OH})_4$, а основной соли.

Таблица 2.7. Зависимость концентрации Th(IV) от pH начала выделения гидроксидного осадка

Концентрация Th(IV), моль/л	pH начала выделения гидроксидного осадка
0,001	3,60
0,002	3,58
0,010	3,57

В ряде исследований с редкоземельными элементами отмечено, что осадки начинают выпадать раньше достижения точки эквивалентности при $\text{OH}^- : \text{La}^{3+} < 3$. Так, осаждение из перхлоратных растворов происходит при $\text{OH}^- : \text{La}^{3+} = 2,6$, из растворов хлоридов и нитратов – при еще меньшем значении, а из растворов сульфатов – при отношении $\text{OH}^- : \text{La}^{3+} = 2$. Анализ выделяющихся осадков показывает, что их состав соответствует формуле $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{X}_2$, где $\text{X}_2 = \text{SO}_4^{2-}$ или $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- . Соединения с одновалентными анионами быстро переходят в соединения типа $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{X}$, лишь при избытке гидроксильных ионов происходит постепенный обмен анионов и переход в гидроксиды.

Изложенное выше свидетельствует о том, что изменение как концентрации металл-иона в растворе, так и концентрации OH^- -ионов изменяет состав выделяющегося осадка. Отсюда понятно, что произведение растворимости, вычисленное для какого-то конкретного состава раствора, характеризует растворимость только данного состава осадка, образующегося в растворе заданного состава.

Следовательно, ПР не может рассматриваться как истинная константа, так как истинность константы проверяется ее постоянством при изменении переменных (C_{Me} и C_{OH^-}), совокупностью которых она определяется.

Это только одна сторона затронутого нами вопроса. Вторая, не менее существенная, заключается в растворимости вещества. Растворимость вещества не зависит от дисперсности частиц, если размер частиц более $1 \cdot 10^{-6}$ см. При размере частиц менее $1 \cdot 10^{-6}$ см, т.е. для области дисперсности, отвечающей коллоидным свойствам вещества в растворе, растворимость вещества резко изменяется с изменением размера частиц. Следовательно, ПР, определенная для условий, когда образуются видимые осадки, составленные из частиц больше $1 \cdot 10^{-6}$ см, не может быть характеристикой вещества, находя-

щегося по дисперсности в коллоидной области. На основании известной ПР не представляется возможным определить, при каких условиях в растворе металл-ион перейдет в коллоидное состояние. Иными словами, ПР не может дать сведений о дисперсном состоянии вещества в растворе.

При исследовании состояния микроколичеств радионуклидов в растворах концентрация металл-ионов не превышает $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В данном случае не имеется возможности наблюдать за проявлением одного из характерных свойств коллоидов – коагуляцией коллоидных частиц. О коллоидном состоянии радионуклидов судят по проявлению одного из свойств, характерных для коллоидов, и чаще всего по способности осаждаться при центрифугировании и не проходить через мембрану, проницаемую для ионов. Довольно часто вывод о переходе радионуклида из ионного в коллоидное состояние делается без приведения экспериментальных данных, указывающих на дисперсность образующихся в растворе частиц. Например, такие выводы делаются на основании данных по распределению радионуклида между двумя фазами. В этих случаях принимается, что исследуемый радионуклид переходит в форму коллоида при тех условиях в растворе, при которых наблюдается отклонение от закономерностей, установленных для случая распределения ионных форм радионуклида.

Аналогично из спектрофотометрических данных делается вывод о переходе из ионного в коллоидное состояние, когда наблюдается отклонение от закона Ламберта – Бера при исследовании зависимости «оптическая плотность раствора – концентрация металл-иона в растворе». Поскольку дисперсность вещества в растворе при этом не определяется, то отнесение наблюдаемого свойства к дисперсному состоянию совершенно произвольное. Например, при концентрации $\text{Pu(IV)} 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л было показано, что при фильтровании растворов плутония через целлофановый фильтр происходит задержание плутония, начиная с pH 1,5, т.е. в данном случае наблюдается проявление одного из свойств, характерных для коллоидного состояния вещества в растворе.

На основании полученного результата был сделан вывод, что, начиная с pH 1,5, Pu(IV) переходит из ионного состояния в коллоидное. Однако дальнейшие исследования по определению дисперсности частиц Pu(IV) показали, что при указанных выше условиях ($C_{\text{Pu}} 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 1,5 и 2,0) в растворе образуются частицы, состоящие из 2–4 атомов плутония, т.е.

в растворе происходит образование полиядерных комплексов, для которых понятие растворимости не применимо. Аналогичный результат получен и в случае $Zr(IV)$. Было показано, что в растворе 1,0 моль/л $HClO_4$ цирконий осаждается при центрифугировании и рассчитанная на основании этих данных степень полимеризации равна 3–4, т.е. и в данном случае частицы, состоящие из 3–4 атомов циркония, проявляют одно из свойств (осаждение при центрифугировании), которое исследователи привыкли связывать только с наличием коллоидов в растворе.

Таким образом, оказывается недостаточно найти условия перехода радионуклида из ионного состояния в неионное. Необходимо количественное определение неионного состояния, т.е. определение дисперсности частиц, образующихся в растворе. И в данном случае ПР не может использоваться для предсказания условий в растворе, при которых возможно образование частиц той или иной дисперсности.

При решении вопроса о коллоидных свойствах, проявляемых радионуклидами при микроконцентрациях в растворе, ставится задача нахождения условий образования истинных отрицательно заряженных коллоидов в растворе. Дело в том, что в растворе, сколько бы его ни очищали, всегда будет достаточное (для микроколичеств радионуклида) количество посторонних частиц коллоидного размера. По существующему мнению, такими коллоидными частицами являются частицы кремнекислоты. Поскольку установлено, что поверхность стекла (кварца) имеет отрицательный заряд (в результате отщепления H^+ -ионов от SiO_3 -групп, жестко связанных со скелетом массы), то отрицательный заряд будет и у коллоидных частиц в растворе. Согласно правилу Бильтца, в растворе не может быть двух разнозаряженных коллоидов, и коллоиды, которых в растворе меньше, принимают заряд коллоидов, которых в растворе больше, т.е. происходит сорбция одних коллоидов другими. Это означает, что для образования истинных коллоидов необходимо, чтобы в растворе в первый же момент введения радионуклида образовывались отрицательно заряженные формы, которые в процессе полимеризации вырастали бы до частиц коллоидного размера с отрицательным зарядом. Только при этом условии коллоиды радионуклида будут сохранять свои индивидуальные свойства. В то же время из литературных источников известно, что коллоидные частички гидроксидов многовалентных элементов

имеют положительный заряд вплоть до pH 7,0–8,0. Например, гидроксид циркония выделяется из раствора при pH ~ 2,0. Частицы гидроксида несут положительный заряд, а перезарядка OH⁻-ионами происходит лишь при pH 7,0–8,0. Значение ПР гидроксида циркония вычисляется из условий начала образования положительно заряженных коллоидов и составляет в данном случае $8 \cdot 10^{-52}$. Если же взять условия образования отрицательно заряженных частиц гидроксида циркония, то условное значение ПР будет равно уже 10^{-28} . Для предсказания условий образования истинных отрицательно заряженных коллоидов радионуклидов нужно было бы пользоваться этим значением ПР, однако таких сведений в литературе нет и данная величина не имеет физического смысла.

Таким образом, можно прийти к заключению, что связи между ПР гидроксида элементов и способностью этих элементов образовывать коллоиды и истинные коллоиды в растворах не существует.

Решать вопрос о природе коллоидов в каждом конкретном случае для каждого радионуклида можно лишь экспериментальным путем, обязательно используя метод адсорбции на стекле и методы, позволяющие зафиксировать изменение дисперсного состояния радионуклида в растворе. Исследование адсорбции необходимо производить таким способом, который позволяет изучать первичный акт распределения радионуклида между раствором, поверхностью стекла и посторонними коллоидными частицами, всегда имеющимися в небольших количествах в растворах.

Из перечня научно-технических проблем, для решения которых в первую очередь необходимы знания о формах нахождения радионуклидов в растворах, можно выделить проблему переработки жидких радиоактивных отходов, образующихся при эксплуатации атомных электростанций (АЭС). При работе АЭС мощностью 1 млн кВт в течение одного года образуется большое количество (35–40 тыс. м³) жидких радиоактивных сред (ЖРС) с уровнем радиоактивности $\sim 10^2$ – 10^6 Бк/л. Еще большие количества ЖРС ($\sim 100\,000$ м³ в год) образуются при работе спецпрачечных, санпропускников и радиохимических лабораторий АЭС. Уровень радиоактивности этих вод невысок ($\sim 10^2$ Бк/л), но их нельзя сбрасывать без очистки в окружающую среду. В этой связи во всех странах, имеющих АЭС, ведутся работы по очистке растворов от радионуклидов.

На АЭС радионуклиды образуются в результате двух процессов: 1) деления ядер плутония и урана (образуются радионуклиды осколочного происхождения); 2) нейтронного облучения продуктов коррозии – Fe, Cr, Mn, Co (образуются радиоактивные изотопы этих элементов).

В результате негерметичности тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) радионуклиды попадают в контур АЭС и далее в трапные воды, которые необходимо очищать от радионуклидов. Аналитическая концентрация радионуклидов осколочного происхождения очень низка, порядка $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л. При таких низких концентрациях радионуклиды могут образовать в водных растворах частицы коллоидного размера только в результате их адсорбции на посторонних частицах, всегда имеющих в незначительных количествах в растворе, т.е. образуются псевдоколлоиды.

Радионуклиды коррозионного происхождения попадают в раствор в результате дезактивации АЭС, и концентрация таких элементов (Fe, Cr, Mn, Co) в растворах составляет порядка $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, т.е. концентраций, при которых они в результате гидролиза могут образовывать полиядерные гидроксокомплексы и частицы коллоидного размера.

Из данных, приведенных в табл. 2.8, видно, что все элементы, т.е. все одно-, двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестивалентные радионуклиды, проявляют псевдоколлоидные свойства. Причем все радионуклиды проявляют псевдоколлоидные свойства при таких pH, при которых соответствующие металл-ионы способны к гидролизу с образованием моно- и полиядерных гидроксокомплексов в растворах. Получается, что в водных растворах всегда находится достаточное количество посторонних частиц коллоидного размера. Вопрос состоит в том, чтобы выделить эти коллоидные частицы из раствора. Очевидно, что в данном случае не эффективно использовать сорбционные методы извлечения радионуклидов из растворов.

Таблица 2.8. Образование псевдоколлоидов радионуклидов в растворе

Радионуклид	Концентрация радионуклида в растворе, моль/л	pH раствора	Содержание псевдоколлоидов в растворе, %
1	2	3	4
¹¹¹ Ag	Следы	11,0	100
²⁴¹ Am	$1 \cdot 10^{-9}$	7,0–11,0	98

1	2	3	4
^{199}Au	$<1 \cdot 10^{-8}$	5,0	96
^7Be	$<1 \cdot 10^{-9}$	11,8	90
^{90}Y	$1 \cdot 10^{-8}$	7,0	100
^{155}Eu	$1 \cdot 10^{-9}$	7,4	98
Fe(III)	$\sim 1 \cdot 10^{-7}$	4,0	100
^{140}La	Следы	6,0–14,0	98
^{95}Nb	$1 \cdot 10^{-11}$	3,0–6,0	100
Zr(IV)	$1 \cdot 10^{-9}$	4,0–10,0	95
^{233}Pa	$1 \cdot 10^{-10}$ – $1 \cdot 10^{-11}$	5,0–12,0	96
^{210}Po	$8,3 \cdot 10^{-11}$	7,0	~100
Pu(IV)	$2 \cdot 10^{-5}$	3,0–12,0	97
Pu(VI)	$1,96 \cdot 10^{-5}$	11,0	100
^{147}Pm	$1 \cdot 10^{-10}$	9,0	90
Ru(IV)	$1 \cdot 10^{-7}$	8,0–12,0	100
Cr(III)	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$	5,0	100
Th(IV)	$1 \cdot 10^{-5}$	5,0	90
Cd(II)	$5 \cdot 10^{-7}$ и $1 \cdot 10^{-11}$	6,0	100
Sc(III)	$6 \cdot 10^{-6}$	8,0	100
U(IV)	$1 \cdot 10^{-6}$	4,5	100
U(VI)	$1 \cdot 10^{-8}$	4,5–6,5	98
Mn(II)	$5 \cdot 10^{-8}$	10,0	100
Co(II)	$1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-10}$	8,0–9,0	~100

Таким образом, все радионуклиды при $\text{pH} > 8$ находятся в растворе в основном в виде псевдоколлоидов и задача заключается в том, чтобы выделить радионуклиды из раствора. Нам представляется, что наиболее эффективный метод выделения радионуклидов из растворов – мембранный, в частности либо ультрафильтрация, либо диализ, либо обратный осмос.

2.5. Экстракция. Общие представления и основные закономерности

Экстракция – один из наиболее эффективных методов очистки, применяемый в настоящее время как в лабораторной практике, так и в промышленных масштабах. Сущность экстракционного метода заключается в том, что при определенных условиях отдельные элементы в виде солей или иных соединений могут в заметных количествах переходить из водного раствора в несмешивающийся с водой органический растворитель, отделяясь при этом от других элементов.

Основными преимуществами экстракционных методов являются высокая избирательность, быстрота процесса и простота технологии. С помощью экстракции можно получить высокие коэффициенты очистки, достижение которых невозможно многими другими методами. Экстракционные методы одинаково применимы для выделения как макро-, так и микроконцентраций вещества. Все эти преимущества экстракции имеют особое значение в радиохимии при выделении отдельных естественных или искусственных радиоактивных изотопов, переработке ядерного горючего и очистке различных нерадиоактивных материалов, используемых в атомной энергетике. Так, с помощью экстракции успешно решается задача быстрого выделения радиоактивных изотопов с малыми периодами полураспада. В химической переработке ядерного горючего экстракционные методы используют как для отделения урана и плутония от продуктов деления, так и для извлечения отдельных ценных элементов из оставшейся смеси продуктов деления ТВЭЛов.

Ту или иную экстракционную систему характеризует коэффициент распределения исследуемого вещества между двумя фазами, определяемый как отношение равновесных концентраций вещества в органической и водной фазах.

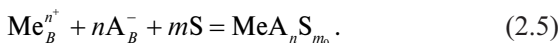
Чем больше коэффициент распределения, тем выше экстракционная способность экстрагента. Однако значение коэффициента распределения в общем случае зависит не только от свойств экстрагента, но и от многих других факторов: концентрации распределяемого вещества в исходном водном растворе, наличия кислот и солей, природы разбавителя, состава экстрагируемого комплекса и т.п.

Избирательность процесса экстракции при разделении данной пары элементов определяется коэффициентом разде-

ления, который равен отношению коэффициентов распределения.

Хорошо известно, что экстракция солей происходит в результате образования новых растворимых в органических растворителях соединений.

В простейшем случае реакцию экстракции можно записать в виде уравнения



Константа реакции

$$K = \frac{[\text{MeA}_n \text{S}_m]_0}{[\text{Me}][\text{A}]^n [\text{S}]^m} \cdot \frac{\gamma_o}{\gamma_{\pm}^{n+1} \gamma_s^m}. \quad (2.6)$$

$$\text{Тогда } \alpha = \frac{[\text{MeA}_n \text{S}_m]_0}{[\text{Me}]_B} K [\text{A}]^n [\text{S}]^m \cdot \frac{\lambda_{\pm}^{n+1} \gamma_s^m}{\gamma_o}, \quad (2.7)$$

где γ_{\pm} — средний моляльный коэффициент активности соли; γ_s — коэффициент активности экстрагента; γ_o — коэффициент активности Me в органической фазе.

При постоянстве $[\text{A}]$, $[\text{S}]$ и отношения коэффициентов активности коэффициент распределения не зависит от концентрации экстрагируемой соли. Так, при экстракции нитрата цезия из азотнокислых растворов растворами трибутилфосфата в четыреххлористом углероде коэффициент распределения остается практически постоянным при изменении концентрации от 10^{-11} до 10^{-1} г/мл.

Во многих случаях коэффициент распределения сильно зависит от концентрации. При больших концентрациях извлекаемого элемента в водном растворе коэффициент распределения может уменьшаться благодаря насыщению органической фазы. Уменьшение коэффициента распределения с ростом концентрации экстрагируемого вещества может вызываться и образованием его полимеров в водной фазе.

Состав растворов также существенно влияет на коэффициент распределения, который зависит от природы и концентрации всех веществ, участвующих в образовании экстрагируемого соединения. Так, коэффициент распределения возрастает с увеличением концентрации аниона (A), вводимого в раствор в форме неэкстрагируемой соли или кислоты. Добавление в водный раствор таких солей и кислот, называемых высали-

вателями, является удобным практическим приемом увеличения коэффициента распределения.

Значительное влияние на коэффициент распределения оказывает и концентрация водородных ионов в водных растворах. При экстракции кислородсодержащими органическими растворителями это влияние обусловлено участием ионов водорода в образовании экстрагируемого соединения, а также связыванием части экстрагента в соединение с кислотой. Изменение pH водного раствора может менять и равновесную концентрацию анионов, входящих в состав экстрагируемой соли в случае анионов слабых кислот. Влияние pH растворов на коэффициенты распределения особенно существенно при экстракции внутрикомплексных соединений. Эту зависимость широко используют для разделения элементов и при исследовании гидролиза солей. В последнем случае предполагается, что продукты гидролиза не переходят в органическую фазу.

Помимо перечисленных факторов практическое значение имеет и присутствие в водном растворе посторонних ионов, не входящих в состав экстрагируемого соединения, но способных, например, участвовать в образовании комплексных соединений с катионом экстрагируемого металла. Эффективность влияния этих посторонних ионов определяется константами устойчивости соответствующих комплексных соединений. Данное обстоятельство часто используют в экстракционных процессах для разделения элементов путем связывания элемента, от которого необходимо освободиться, в неэкстрагируемое комплексное соединение.

Одной из наиболее важных характеристик процесса распределения элемента между двумя несмешивающимися фазами является его зависимость от состава и природы органической фазы. В качестве экстрагентов применяют различные кислородсодержащие органические растворители, такие как эфиры, кетоны и спирты. Однако в настоящее время большое значение приобрели фосфорорганические соединения и амины с высокой молекулярной массой. Эти экстрагенты обычно применяют в виде растворов в различных органических растворителях, непременным условием выбора которых является их инертность как по отношению к экстрагенту, так и по отношению к извлекаемому комплексу. Наряду с перечисленными группами экстрагентов в аналитической практике и для неко-

торых процессов широко применяют сильные органические комплексообразователи, образующие со многими элементами прочные внутрикомплексные соединения.

Выбор экстрагента для промышленного применения определяется химической и радиационной устойчивостью, его удельным весом, вязкостью, воспламеняемостью, растворимостью в воде, токсичностью и стоимостью. Важное значение имеет возможность проведения реэкстракции – процесса перевода экстрагированного элемента из органической фазы обратно в водный раствор. Известны весьма эффективные экстрагенты, обладающие очень высоким коэффициентом распределения, применение которых ограничивается трудностями, возникающими при реэкстракции.

Для проведения экстракционных процессов в настоящее время разработаны совершенные экстракционные аппараты и системы различного назначения. В экстракционной технологии используют, как правило, либо периодическую экстракцию, заключающуюся в энергичном перемешивании водной и органической фаз до достижения равновесия с последующим отстаиванием и разделением фаз, либо непрерывную экстракцию, в которой осуществляется непрерывный противоток обеих фаз. В лабораторной практике возможно применение полудинамической экстракции. В этом случае водная фаза неподвижна и через нее пропускается органический экстрагент. Для периодической экстракции удобны аппараты, являющиеся одновременно смесителями и отстойниками. При непрерывной экстракции может осуществляться промывка органической фазы и возвращение ее в цикл после отгонки или же добавлением свежей порции экстрагента. Непрерывная экстракция особенно удобна при относительно малых коэффициентах распределения: в процессе как бы осуществляется большое число операций периодической экстракции, что обеспечивает количественное разделение. Для повышения эффективности непрерывной экстракции необходимо увеличить поверхность контакта воды и органической фаз, что в экстракционных колонках достигается, например, применением пластин или дисков, снабженных отверстиями, через которые пропускается экстрагирующий растворитель.

При создании промышленных экстракционных систем помимо производительности приходится учитывать многие другие факторы. В экстракционных процессах переработки ядер-

ного топлива особое значение имеют радиационная и коррозионная устойчивость аппаратуры, биологическая защита, контроль концентрации делящихся материалов и геометрия аппаратов. Последние два обстоятельства накладывают важные ограничения из-за требований критической безопасности. При работе с радиоактивными растворами аппаратурное оформление процесса экстракции должно обеспечивать возможность дистанционного управления.

Поскольку экстракция – это, прежде всего, процесс образования соединения извлекаемого элемента с экстрагентом, то совершенно естественно, что на коэффициент распределения решающее влияние оказывает химическая природа экстрагента, т.е. строение его молекул, наличие электронодонорных и других функциональных групп.

Влияние свойств экстрагента может быть не только прямым (взаимодействие с извлекаемым веществом), но и косвенным (взаимодействие молекул экстрагента друг с другом и с разбавителем). В настоящее время предложены различные способы классификации экстракционных систем в зависимости от вида экстракции: с образованием различного рода сольватов, например комплексов солей с трибутилфосфатом; с помощью органических кислот и их солей (экстракция хелатов); экстракции ониевых соединений (оксониевых, аммониевых), растворимость которых в неполярном органическом растворителе связана с образованием солей, состоящих из комплексных анионов и крупных органических или сольватированных катионов. Подобное подразделение охватывает основные варианты химизма экстракций металлов, хотя и носит в некоторой степени условный характер, так как одни и те же органические экстрагенты могут входить в соединения различного типа. При сравнительно высоких значениях pH образуются комплексные катионы экстрагируемого металла, во внутреннюю координационную сферу которых включены молекулы органического основания. При экстракции же из более кислых растворов экстрагируются соединения катионов с комплексными металлосодержащими неорганическими анионами. Таким образом, в реальных процессах трудно провести четкую границу между различными видами химизма экстракции. Можно считать, однако, что все виды экстракционного извлечения в той или иной степени предполагают потерю металлосодержащей молекулой или ионом сродства к воде.

Как химическое взаимодействие, так и связанные с ним количественные закономерности процесса экстракции обусловлены применением того или иного класса экстрагентов. Ввиду огромного разнообразия изученных к настоящему времени экстрагентов представляется целесообразным ограничиться перечислением систем с теми экстрагентами, которые применяются или применялись в прикладной радиохимии: это экстракция эфирами и кетонами, экстракция фосфорорганическими соединениями, экстракция аминами.

ГЛАВА 3. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В РАСТВОРАХ

Америций

Америций был получен искусственно в 1944 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета Г. Сиборгом и сотрудниками в виде изотопа Am^{241} . В водных растворах америций может находиться в трех степенях окисления: +3, +5, +6, причем наиболее устойчивой формой является степень окисления +3. Ионный радиус Am^{3+} -катиона равен 1 Å и близок к ионному радиусу редкоземельных элементов. Можно предположить, что гидролитические свойства Am^{3+} -катиона должны быть близкими к свойствам редкоземельных элементов, и в частности к европию. Однако, изучая гидролиз Am^{3+} -катиона и некоторых других катионов актиноидных и редкоземельных элементов, ряд авторов нашли, что константа гидролиза (K_r) Am^{3+} -катиона равна $10^{-3,8}$. Вычисленное значение K_r америция больше K_r редкоземельных элементов (La, Eu, Y) на пять-шесть порядков.

Константы гидролиза ионов редкоземельных элементов вычислены на основании данных потенциометрического титрования, равны 10^{-10} – 10^{-8} и, по мнению автора пособия, вполне надежны. Однако ряд авторов считают, что данные, полученные при исследовании больших концентраций металл-ионов в растворах (больше $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), не верны, так как не учтен процесс полимеризации. Действительно, полимеризация может происходить при концентрации металл-ионов в растворе больше $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, но этот процесс не приведет к уменьшению константы гидролиза, а лишь исказит ее, увеличив численное значение. Методом потенциометрического титрования определяется равновесная концентрация H^+ -катионов, появившихся в растворе в результате гидролиза металл-иона. Если гидролиз происходит с образованием моно- и полиядерных гидроксокомплексов, то, следовательно, $(\text{H}^+)_{\text{общ}} = (\text{H}^+)_{\text{мон}} + (\text{H}^+)_{\text{пол}}$. Вычисляя в данном случае K_r и подставляя в выражение $K_r = (\text{MeOH}) (\text{H}^+) / (\text{Me}^+)$ величину $(\text{H}^+)_{\text{общ}}$, а не часть ее $(\text{H}^+)_{\text{мон}}$, получаем завышение K_r , а не занижение.

Состояние микроколичеств америция в растворах исследовано в ряде работ. Применив комплекс методов (адсорбция, десорбция, ультрафильтрация, центрифугирование, электромиграция), авторы получили данные, характеризующие состояние Am(III) в растворе в широком интервале pH (1,0–12,0). Из рис. 3.1 и табл. 3.1 видно, что Am(III) в интервале pH 5,5–12,0 находится в растворе в коллоидном состоянии.

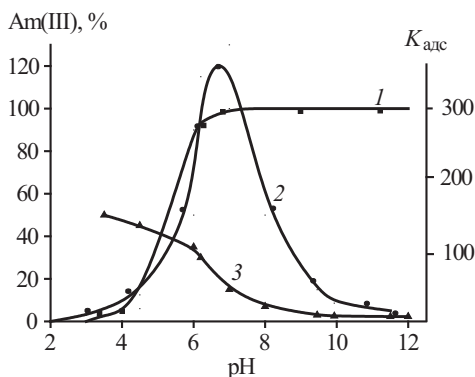


Рис. 3.1. Состояние микроколичеств Am(III) в водных растворах:
1 – при ультрафильтрации через целлофановую мембрану; 2 – при адсорбции на поверхности стекла; 3 – при десорбции с поверхности стекла растворами со значением pH, при котором производилась адсорбция

Таблица 3.1. Миграция Am(III) в электрическом поле

pH	К катоду, %	К аноду, %
1,6	100	Фон
2,3	100	Фон
3,1	100	Фон
3,8	90	10
4,6	75	25
6,8	50	50
8,4	40	60
9,7	40	60
10,6	30	70
11,3	20	80

Опыты по адсорбции Am(III) на поверхности стекла (рис. 3.1) показывают, что переход Am(III) в коллоидное состояние происходит при $\text{pH} > 5,5$, с которого начинается значительная адсорбция америция на поверхности стекла, а следовательно, и на поверхности коллоидных загрязнений раствора, т.е. в интервале $\text{pH } 5,5\text{--}12,0$ америций находится в растворе в виде псевдоколлоидов. Этот вывод подтверждается опытами по электромиграции (табл. 3.1) и десорбции америция с поверхности стекла (рис. 3.1). Опыты по электромиграции показывают, что отрицательно заряженные формы америция в растворе появляются, начиная с $\text{pH } 5,5$, т.е. тогда, когда начинается заметная адсорбция америция на поверхности стекла и коллоидных загрязнений раствора. Адсорбировавшись на поверхности коллоидных загрязнений раствора, америций ведет себя, как частицы отрицательного заряда.

Опыты по десорбции подтверждают, что обратимость адсорбции америция на поверхности стекла уменьшается с увеличением pH , что опять-таки свидетельствует об образовании устойчивого псевдоколлоидного состояния Am(III) в широком интервале $\text{pH } (5,5\text{--}12,0)$. Уменьшение доли Am(III), осаждающегося при центрифугировании, в интервале $\text{pH } 8,0\text{--}10,0$, по-видимому, связано с изменением дисперсности коллоидных загрязнений раствора.

Уменьшение адсорбции на поверхности стекла при $\text{pH} > 7,0$ (рис. 3.1) связано с особенностью постановки опытов, когда исследуется не первичный акт распределения америция между раствором, поверхностью стекла и коллоидными загрязнениями, а вторичный процесс перераспределения.

Бериллий

Бериллий (Be) находится в главной подгруппе второй группы периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева. Его электронная формула $1s^2 2s^2$, ступенчатые потенциалы ионизации $I_1 = 9,32$ эВ, $I_2 = 18,21$ эВ, $I_3 = 153,85$ эВ. Очень высокое значение третьего потенциала ионизации обуславливает то, что бериллий может находиться только в степени окисления +2. Ионный радиус Be^{2+} -катиона равен $0,3 \text{ \AA}$. В водных растворах бериллий находится в виде гидратированного катиона $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Вследствие малого радиуса и соответственно высокого поляризующего действия Be^{2+} -катион проявляет

склонность к комплексообразованию, в частности к образованию гидроксокомплексов в растворах.

Исследованию гидролитических свойств Be^{2+} -катиона в растворах посвящено большое количество работ. Как правило, исследовалась концентрация бериллия в растворах, равная $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. В связи с этим, по-видимому, большинство авторов обнаружили, что уже на первой стадии процесса гидролиза в растворе наблюдается образование полиядерных комплексов $\text{Be}_2(\text{OH})^{3+}$, $\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$, $\text{Be}_4(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Be}_5(\text{OH})_5^{3+}$. На наличие в растворах при концентрации бериллия $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л преимущественно комплекса $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ указывают ряд авторов.

Поскольку гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ обладает амфотерными свойствами, то предполагается, что в щелочных растворах происходит образование анионных гидроксокомплексов $\text{Be}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$.

При более низких концентрациях бериллия возможно образование мооядерных гидроксокомплексов $\text{Be}(\text{OH})^+$ и $\text{Be}(\text{OH})_2$, численные значения констант гидролиза для которых $\lg K_1 = -5,68$, $\lg K_2 \leq -6,70$. Распределение мооядерных гидроксокомплексов представлено на рис. 3.2.

Состояние бериллия в широком интервале pH (1,0–14,0) при концентрации бериллия $1 \cdot 10^{-9}$ моль/л исследовано методами центрифугирования и фильтрования через бумажные

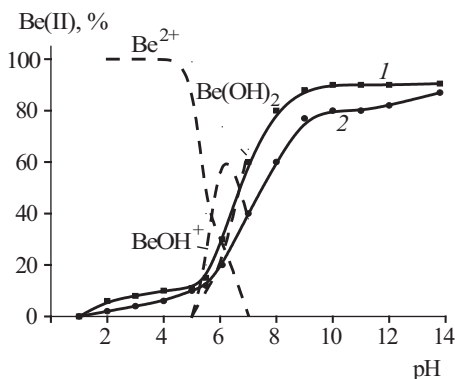


Рис. 3.2. Содержание микроколичеств бериллия ($[\text{Be}(\text{II})] 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л) в растворах:

1 — осаждение при центрифугировании; 2 — задержание бумажным фильтром; штриховые линии — распределение $\text{Be}(\text{II})$ по формам комплексов

фильтры. Начиная с $\text{pH} > 6,0$, бериллий переходит из ионного $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ в коллоидное состояние (рис. 3.2), что соответствует гидролизу Be^{2+} -катиона с образованием моноядерных комплексов $\text{Be}(\text{OH})_1^+$ и $\text{Be}(\text{OH})_2^0$. Возможно, адсорбция этих форм на коллоидных загрязнениях раствора и обуславливает образование коллоидов (псевдоколлоидов) бериллия в растворе в интервале pH 6,0–14,0. Добавление в раствор электролитов NaNO_3 , NaCl , NaBr , Na_2SO_4 в количествах от 0,001 до 1,0 моль/л при pH 7,0 приводит лишь к некоторому уменьшению доли $\text{Be}(\text{II})$ в псевдоколлоидном состоянии, что указывает на большое сорбционное сродство различных форм бериллия по отношению к SiOH -группам коллоидных загрязнений. Это и приводит к образованию устойчивого коллоидного (псевдоколлоидного) состояния бериллия в широком интервале pH раствора.

Европий

Европий (Eu) принадлежит к семейству редкоземельных элементов с электронной конфигурацией атома $4f^7 6s^2$. При незначительном возбуждении один из $4f$ -электронов переходит в $5d$ -состояние. Таким образом, свойства европия (и других элементов этого семейства) определяют $5d^1 6s^2$ -электроны. Отсюда устойчивая степень его окисления (+3). Отмечается, что значительные размеры ионов редкоземельных элементов, наличие замкнутой электронной оболочки $5s^2 5p^6$, трудная доступность $4f$ -орбиталей и отсутствие других орбиталей, подходящих для перекрывания, приводят к тому, что химическая связь в комплексных соединениях редкоземельных элементов близка к ионному типу. Поскольку ионные радиусы у редкоземельных элементов близки, то и химическое поведение очень сходно.

В водных растворах ионы трехзарядных редкоземельных элементов гидратируются с образованием $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ -катионов. Изучение гидратации ионов редкоземельных элементов в водных растворах по времени магнитной релаксации показало, что в ряду редкоземельных элементов координационное число изменяется от 6 до 9.

Методом кондуктометрического титрования определена константа гидролиза, характеризующая равновесие $\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Eu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$ ($K_1 = 8,6 \cdot 10^{-9}$). В соответствии со значением константы гидролиза на рис. 3.3 представлено распределение гидроксокомплексов $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ по шкале pH .

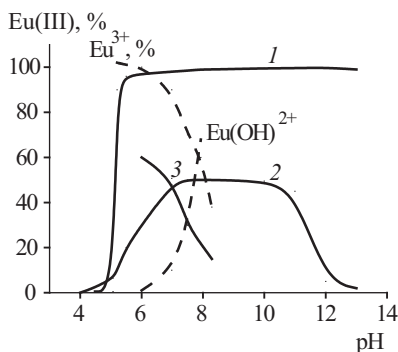


Рис. 3.3. Состояние микроколичеств европия ($[Eu(III)]$ $1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л) в растворе:

1 – при ультрафильтрации растворов; 2 – при адсорбции на поверхности стекла; 3 – при десорбции с поверхности стекла; штриховые линии – распределение $Eu(III)$ по формам комплексов

Состояние микроколичеств ($1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л) европия в широком интервале значений pH (1,0–13,0) исследовано в ряде работ с использованием методов ультрафильтрации, миграции в электрическом поле, адсорбции и десорбции с поверхности стекла, определены области pH нахождения европия в растворе в ионном и коллоидных состояниях (рис. 3.3). Опыты по адсорбции ставились таким образом, чтобы исследовать первичный акт распределения европия с момента его попадания в раствор между раствором, стенками адсорбирующей поверхности стекла и коллоидными частицами загрязнений в растворе.

Опыты по ультрафильтрации (рис. 3.3) показывают, что, начиная с pH 5,5 и до pH 13,0, наблюдается задержание $Eu(III)$ целлофановым фильтром. В этом же интервале pH наблюдается значительная адсорбция европия на поверхности стекла, что свидетельствует о значительной адсорбции его и на поверхности коллоидных загрязнений раствора, т.е. в интервале pH 5,5–11,5 европий находится в растворе в виде псевдоколлоидов. Этот вывод подтверждается опытами по электромиграции (табл. 3.2) и десорбции европия с поверхности стекла (рис. 3.3). Опытами по электромиграции установлено, что отрицательно заряженные формы европия в растворе появляются, начиная с pH 5,8, т.е. когда происходит заметная его адсорбция на поверхности коллоидных загрязнений раствора.

Опыты по десорбции показывают, что обратимость адсорбции европия на стекле уменьшается с увеличением $\text{pH} > 6,5$, что опять-таки свидетельствует об образовании устойчивого псевдоколлоидного состояния европия в широком интервале значений pH раствора.

Таблица 3.2. Миграция Eu(III) в электрическом поле ($[\text{Eu(III)}] 1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

pH	Знак заряда Eu(III)	pH	Знак заряда Eu(III)
2,3	+	6,5	\pm
3,9	+	7,3	\pm
5,2	+	8,0	\pm
5,8	\pm	8,7	—
6,2	\pm	11,1	—

При $\text{pH} > 11,5$ адсорбция европия на поверхности стекла близка к нулю и в то же время наблюдается практически полное задержание его целлофановым фильтром. На основании этих данных был сделан вывод, что при $\text{pH} > 11,5$ европий образует в растворе истинные коллоидные частицы отрицательного заряда. Однако анализ данных по полимеризации метал-лионов и рассмотрение дополнительного экспериментального материала по состоянию микроколичеств европия в растворах не подтвердили этого вывода. В настоящее время представляется более вероятным, что уменьшение адсорбции европия на стекле при $\text{pH} > 11,5$ является результатом кинетических особенностей адсорбции его на поверхности коллоидных загрязнений, т.е. причины этого явления те же, что и рассмотренные нами при обсуждении результатов опытов со скандием.

Интересные результаты исследования состояния европия методом центрифугирования были получены в ряде работ. Изменение концентрации европия в растворе (рис. 3.4) производит такое же действие, как и любой другой электролит (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4). Создается впечатление, что электролиты (в том числе EuCl_3) оказывают влияние на дисперсность коллоидных загрязнений. Действительно, при $\text{pH} 9,5$ с повышением скорости вращения центрифуги доля осаждающегося европия увеличивается с 18 до 60% (табл. 3.3). Это означает, что уменьшение осаждения европия при его концентрации в растворе $1 \cdot 10^{-9}$ моль/л при $\text{pH} > 8,0$ связано с изменением дис-

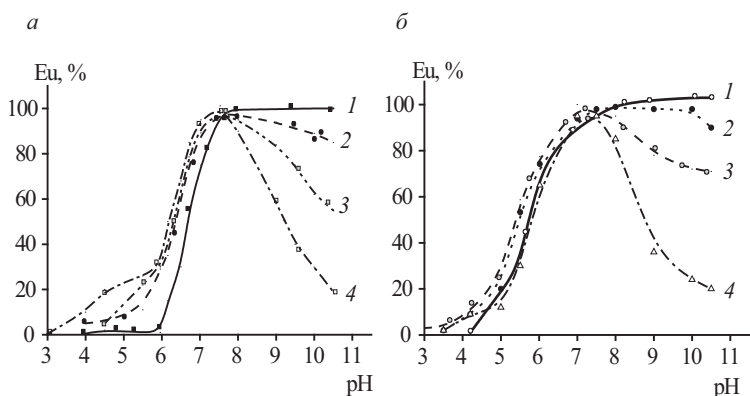


Рис. 3.4. Осаждение при центрифугировании Eu:

а – $[Eu] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1); $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (2); $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л (3); *б* – $[NaCl] = 1,0$ моль/л (1); 0,1 моль/л (2); 0,02 моль/л (3); 0,01 моль/л (4). ($[Eu] 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л)

перности именно коллоидных загрязнений раствора, так как при такой низкой концентрации невозможно образование частиц европия коллоидного размера.

Таблица 3.3. Количество Eu, осажденного при центрифугировании, в зависимости от приложенного ускорения

Ускорение, $g \cdot 10^4$	Eu, %
0,6	18
1,0	30
2,6	40
4,3	45
6,0	60

При уменьшении концентрации европия в растворе (как и любого другого металл-иона) начало образования гидроксидных осадков сдвигается в сторону больших значений pH и, таким образом, расширяется область pH, в которой происходит гидролиз с образованием моно- и полиядерных гидроксокомплексов Eu(III) в растворе. Действительно, опыты по ультрафильтрации растворов европия (табл. 3.4) и диализу (табл. 3.5) показывают, что до pH 6,8 при концентрации европия $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л полиядерные формы не обнаруживаются в растворе в заметных количествах. При более низкой концентрации европия ($7,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) образование осадка гидрокс-

сида не наблюдается до pH 7,5 (табл. 3.6) и в то же время целлофановым фильтром задерживается > 40% европия. Таким образом, углубление гидролиза европия при увеличении pH раствора приводит и к возрастанию доли его полиядерных форм в растворе, но все же этот процесс полимеризации наблюдается при сравнительно высокой концентрации Eu в растворе ($7,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Таблица 3.4. Ультрафильтрация растворов Eu ($C_{Eu} 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

pH	Задержание, %
5,6	0
6,0	0
6,2	0
6,5	0
6,8	0
6,9	30

Примечание. При pH 6,9 наблюдается видимый осадок.

Таблица 3.5. Диализ Eu через целлофановую мембрану ($C_{Eu} 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Концентрация Eu, моль/л	pH			
	3,0	5,0	6,0	6,5
$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,86	1,01	1,04	1,11
$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,89	0,98	0,86	1,25
$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,02	0,88	0,83	0,84
$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,90	0,87	0,88	0,97
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,85	0,91	1,01
$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,77	0,84	0,86	0,97

Таблица 3.6. Ультрафильтрация растворов Eu ($C_{Eu} 7,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

pH	Количество Eu, задержанного целлофановым фильтром, %
6,0	1 ± 2
6,45	3 ± 3
6,75	13 ± 7
7,25	25 ± 2
7,50	41 ± 2

Железо

Железо (Fe) – элемент восьмой группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Известны четыре стабильных и ряд искусственных радиоактивных изотопов железа. Изотоп Fe^{59} ($T_{1/2} = 44,495$ сут) применяется в качестве радиоактивного индикатора.

Распределение электронов во внешних оболочках атома железа в основном состоянии $3s^23p^63d^64s^2$. Из 14 электронов третьей оболочки четыре не спарены, а два электрона из внешней оболочки легко отщепляются, поэтому максимальная валентность железа равна +6, однако наиболее характерными являются валентности +2 и +3.

В присутствии воздуха двухвалентное железо окисляется в щелочной среде до трехвалентного состояния через образование гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который легко окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В кислой среде $\text{Fe}(\text{II})$ может быть окислен до $\text{Fe}(\text{III})$ только сильными окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 и т.д.).

Способность к комплексообразованию, и в частности к гидролизу, является одной из характерных особенностей трехвалентного железа. Состояние $\text{Fe}(\text{III})$ при микроконцентрации в растворе порядка $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л в широком интервале pH (1,0–14,0) исследовано в ряде работ. Для изучения состояния радионуклидов $\text{Fe}(\text{III})$ при концентрации $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л в растворе использовались ультрафильтрация, электромиграция, адсорбция на поверхности стекла в разных вариантах. Данные по электромиграции радионуклидов $\text{Fe}(\text{III})$ представлены в табл. 3.7. Из рис. 3.5 (кривая 1) видно, что, начиная с pH 3,5 и до pH 11,0, $\text{Fe}(\text{III})$ при концентрации в растворе $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л практически полностью задерживается целлофановым фильтром. Это означает, что, начиная с pH 3,5, $\text{Fe}(\text{III})$ переходит из ионного в неионное (коллоидное) состояние. Для решения вопроса о природе коллоидов $\text{Fe}(\text{III})$, образующихся в интервале pH 3,5–11,0, были поставлены опыты по адсорбции $\text{Fe}(\text{III})$ на поверхности стекла. Ее зависимость от pH раствора исследовалась таким путем, который позволяет изучать первичный акт адсорбции $\text{Fe}(\text{III})$ на поверхности стекла. Кроме того, при pH > 3 определяли величину адсорбции $\text{Fe}(\text{III})$ на поверхности стекла, а затем раствор в одном случае переливали в сосуд со свежей адсорбирующей поверхностью и определяли адсорбцию на стенках этого сосуда. В другом случае в равновесный раствор добавляли навеску

0,2 г силикагеля и опять определяли адсорбцию на этом вновь введенном в раствор сорбенте (рис 3.5, кривые 3 и 4).

Таблица 3.7. Миграция радионуклидов Fe(III) в электрическом поле

pH	Миграция к катоду, %	Миграция к аноду, %
2,0	100	0
3,0	100	0
4,0	82	18
5,0	68	32
7,0	45	55
8,0	42	58
9,0	24	58

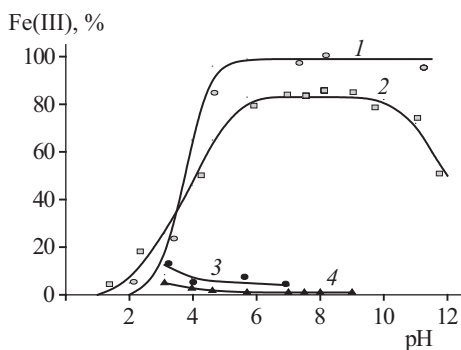


Рис. 3.5. Ультрафильтрация растворов Fe(III) через целлофановую мембрану (1); адсорбция Fe(III) на поверхности стекла (2); повторная адсорбция Fe(III) на поверхности стекла из равновесных растворов (3); сорбция Fe(III) силикагелем при введении его в равновесный раствор (4) ($[Fe(III)] \sim 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

Сопоставление данных по ультрафильтрации с данными по адсорбции Fe(III) на поверхности стекла (рис. 3.5, кривые 1 и 2) показывает, что задержание Fe(III) целлофановым фильтром происходит при тех же значениях pH, при которых происходит значительная адсорбция Fe(III) на поверхности стекла. Значительная адсорбция Fe(III) на поверхности стекла означает, что адсорбция Fe(III) столь же значительна и на поверхности посторонних частиц коллоидного размера, всегда присутствующих в незначительных количествах в растворе. Это, в свою очередь, дает основание утверждать, что образуя-

щиеся в интервале рН 3,5–11,0 коллоиды Fe(III) представляют собой псевдоколлоидные частицы, т.е. оказывается, что Fe(III) проявляет коллоидные свойства за счет адсорбции на посторонних частицах коллоидного размера в растворе.

Опыты по миграции Fe(III) в электрическом поле подтверждают этот вывод (см. табл. 3.7). Действительно, данные по электромиграции свидетельствуют о том, что, начиная с рН 4,0, доля Fe(III), переходящая в анодное пространство, возрастает с дальнейшим увеличением рН раствора. Здесь необходимо отметить, что доля Fe(III), переходящая в анодное пространство, только качественно характеризует изменение знака заряда и не соответствует процентному соотношению положительных и отрицательных форм железа в растворе. Увеличение доли частиц, движущихся в анодное пространство, связано с адсорбцией положительно заряженных форм железа на отрицательно заряженных коллоидных частицах кремниевой кислоты. В конечном итоге Fe(III) начинает вести себя в растворе, как отрицательно заряженная коллоидная частица.

Ряд авторов вопрос о природе коллоидов радиоактивных элементов решают с помощью произведения растворимости гидроксида соответствующего элемента. Задача, по мнению исследователей, состоит лишь в том, чтобы определить, при каком рН раствора (при заданной концентрации элемента) будет достигнута эта величина. Отсюда сам собой решается вопрос о проявлении коллоидных свойств и о природе образующихся коллоидов в растворе.

Произведение растворимости гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равно $3,8 \cdot 10^{-36}$. Исходя из этого, истинные коллоиды Fe(III) при исследованной концентрации $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л должны образовываться, начиная с рН $\sim 4,0$, при котором происходит задержание Fe(III) целлофановым фильтром. Однако опыты по ультрафильтрации, миграции и адсорбции показывают, что Fe(III) в интервале рН 3,5–11,0 находится в растворе в виде псевдоколлоидов. Достижение численного значения ПР означает лишь, что образование коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ возможно и они образовались бы, если бы в растворе не было посторонних частиц коллоидного размера. При введении Fe(III) в раствор протекают два процесса – процесс гидролиза и полимеризации и конкурирующий с ним процесс адсорбции Fe(III) на посторонних частицах коллоидного размера, всегда имеющихся в незначительных количествах в растворах. Псевдоколлоидное состояние может быть результатом адсорбции

на коллоидных частицах ионных форм, а может быть результатом адсорбции и каких-то гидролизированных форм Fe(III).

Как видно из результатов опытов, адсорбция Fe(III) на стекле при $pH > 3,5$ не наблюдается при повторном контакте раствора со свежей адсорбирующей поверхностью стекла (рис. 3.5, кривая 3). И даже при введении в равновесный раствор навески силикагеля (рис. 3.5, кривая 4) адсорбция Fe(III) на нем практически равна нулю при всех значениях $pH > 3,5$. Следовательно, адсорбировавшись в первый момент (в момент введения Fe(III) в раствор), Fe(III) не перераспределяется при введении в этот раствор свежих порций силикагеля или стекла со свежей адсорбирующей поверхностью. Это означает, в свою очередь, что адсорбция Fe(III) на поверхности коллоидных загрязнений раствора, начиная с $pH > 3,5$, происходит необратимо. Согласно этим данным, можно предположить, что псевдоколлоидное состояние Fe(III) в растворе является результатом адсорбции на посторонних частицах коллоидного размера каких-то гидролизированных форм Fe(III).

На основании представленных выше результатов можно лишь утверждать, что до $pH 3,0-3,5$ Fe(III) находится в растворе в виде мономерных форм. Это могут быть и Fe^{3+} -катионы, и мооядерные гидроксокомплексы $Fe(OH)_n^{3-n}$. В литературе имеется целый ряд работ, посвященных гидролизу Fe^{3+} -катионов, однако значения констант гидролиза, полученные с использованием различных методов, колеблются в широком интервале от $9 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$. Одна из возможных причин такого расхождения может заключаться в том, что авторы, проводя исследования с концентрациями более $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, могли иметь дело с образованием не только мооядерных, но и полиядерных гидроксокомплексов Fe(III) в растворе.

В ряде работ гидролиз Fe^{3+} -катионов исследовался двумя методами – ионного обмена при концентрации Fe(III) в растворе $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л и спектрофотометрии с использованием реагента KSCN при концентрации Fe(III) в растворе $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Опыты по ионному обмену с использованием катионита КУ-2 в Na^+ -форме проводились в двух вариантах – с растворами постоянной ионной силы $\mu 0,4$ ($HNO_3 - NaNO_3$) и без сохранения постоянства ионной силы раствора, когда H^+ -катионы выступали в качестве конкурирующих катионов при сорбции Fe(III) катионитом (рис. 3.6, кривые 1 и 2). Результаты показали, что до $pH 1,5$ не наблюдается изменения ни коэффициента сорбции (K_p), ни оптической плотности раствора (D). Это означает,

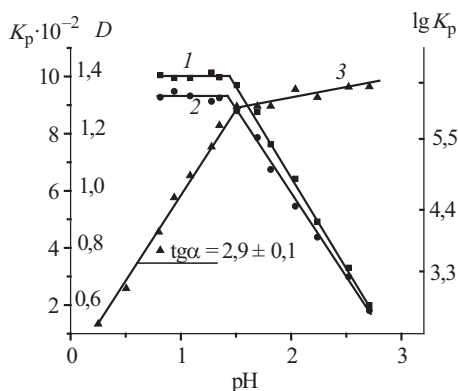


Рис. 3.6. Сорбция Fe(III) катионитом при постоянной ионной силе раствора (1), оптическая плотность растворов Fe(III) с реагентом KCNS (2) и сорбция Fe(III) катионитом из растворов переменной ионной силы (3)

что в интервале pH 1,0–1,5 форма нахождения Fe(III) в растворе не изменяется. В то же время из рис. 3.6 (кривая 3) видно, что в интервале pH 0–1,5 тангенс угла наклона зависимости $\lg K_p - \lg[H^+]$ равен $2,9 \pm 0,1$. Следовательно, сорбция Fe(III) происходит так, что на один сорбированный Fe^{3+} -катион в раствор выделяются три H^+ -иона, т.е. в интервале pH 0–1,5 Fe(III) находится в растворе в виде гидратированных $Fe(H_2O)_6^{3+}$ -катионов. При pH > 1,5 начинается гидролиз Fe^{3+} -катионов с образованием мономерных гидроксокомплексов в растворе.

Для определения констант гидролиза Fe^{3+} -катионов (или констант устойчивости гидроксокомплексов $Fe(OH)^{2+}$) использовались результаты опытов, представленные в табл. 3.8. Константы гидролиза рассчитывали по методу Шуберта в предположении, что сорбируются катионитом и взаимодействуют с роданид-ионами лишь Fe^{3+} -катионы.

Таблица 3.8. Изменение величины сорбции Fe(III) с изменением pH растворов $C_{Fe(III)} 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $\mu 0,4$ ($HNO_3 - NaNO_3$)

pH	Сорбция Fe(III), $K_p \cdot 10^{-3}$	$\frac{K_p^0}{K_p} - 1$	$\frac{K_p^0}{K_p} - 1 / [OH^-]$
1	2	3	4
1,1	1,01	—	—
1,2	1,01	—	—

1	2	3	4
1,3	1,00	—	—
1,4	0,98	—	—
1,6	0,97	0,04	$1,5 \cdot 10^{11}$
1,7	0,90	0,12	$3,5 \cdot 10^{11}$
1,8	0,92	0,09	$2,1 \cdot 10^{11}$
1,9	0,83	0,22	$4,0 \cdot 10^{11}$
2,0	0,75	0,35	$5,2 \cdot 10^{11}$
2,1	0,78	0,28	$3,3 \cdot 10^{11}$
2,2	0,60	0,68	$6,2 \cdot 10^{11}$
2,3	0,65	0,55	$4,1 \cdot 10^{11}$
2,4	0,62	0,63	$3,7 \cdot 10^{11}$
2,5	0,54	0,87	$4,0 \cdot 10^{11}$
2,6	0,43	1,35	$5,0 \cdot 10^{11}$
2,8	0,51	0,98	$2,3 \cdot 10^{11}$
2,9	0,34	1,97	$3,7 \cdot 10^{11}$
3,0	0,22	3,60	$5,3 \cdot 10^{11}$
			Среднее значение $(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$

При указанном допущении выражения для расчета констант устойчивости имеют вид:

$$\frac{K_p^0}{K_p} - 1 = K_1[\text{OH}^-] + K_1K_2[\text{OH}^-]^{+2} + \dots; \quad (3.1)$$

$$\frac{D_0}{D} - 1 = K_1[\text{OH}^-] + K_1K_2[\text{OH}^-]^2 + \dots, \quad (3.2)$$

где K_p^0 и D_0 – коэффициент сорбции и оптическая плотность в отсутствие гидроксокомплексов в растворе; K_p и D – коэффициент сорбции и оптическая плотность при наличии гидроксокомплексов в растворе; K_1 и K_2 – ступенчатые константы устойчивости гидроксокомплексов Fe(III).

Поскольку во всем интервале pH 1,5–3,0 наблюдается постоянство величины $\frac{K_p^0}{K_p} - 1 / [\text{OH}^-] = K_1$ (табл. 3.8), можно

утверждать, что процесс гидролиза Fe^{3+} -катионов протекает в одну стадию с образованием одного состава комплексов $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ в растворе. К такому заключению приводят и результаты опытов по спектрофотометрическому изучению гидролиза Fe^{3+} -катионов (рис. 3.7, табл. 3.9).

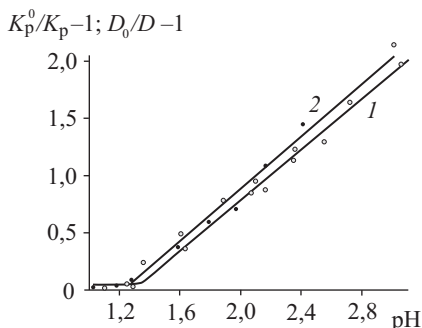


Рис. 3.7. Сорбция $\text{Fe}(\text{III})$ катионов КУ-2 при постоянной ионной силе раствора μ 0,4 ($\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3$) (1) и изменение оптической плотности растворов $\text{Fe}(\text{III})$ с KCNS в зависимости от pH (2) ($[\text{Fe}]$ $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Таблица. 3.9. Изменение оптической плотности растворов $\text{Fe}(\text{III})$ с изменением pH растворов ($C_{\text{Fe}(\text{III})}$ $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, μ 0,4 ($\text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3$))

pH	$[\text{OH}^-]$, моль/л	D	$\frac{D_0}{D}-1$	$\frac{D_0}{D}-1/[\text{OH}^-]$
1	2	3	4	5
1,0	—	1,34	—	—
1,1	—	1,34	—	—
1,2	—	1,34	—	—
1,4	$1,7 \cdot 10^{-13}$	1,26	0,06	$3,5 \cdot 10^{11}$
1,6	$2,7 \cdot 10^{-13}$	1,15	0,16	$5,9 \cdot 10^{11}$
1,7	$3,4 \cdot 10^{-13}$	1,13	0,185	$5,4 \cdot 10^{11}$
1,8	$4,3 \cdot 10^{-13}$	1,04	0,29	$6,7 \cdot 10^{11}$
2,0	$6,8 \cdot 10^{-13}$	0,93	1,44	$6,5 \cdot 10^{11}$
2,2	$1,1 \cdot 10^{-12}$	0,79	2,70	$6,4 \cdot 10^{11}$
2,4	$1,7 \cdot 10^{-12}$	0,72	0,86	$5,1 \cdot 10^{11}$
2,7	$3,4 \cdot 10^{-12}$	0,52	1,58	$4,6 \cdot 10^{11}$

1	2	3	4	5
3,0	$7,6 \cdot 10^{-12}$	0,25	4,35	$5,7 \cdot 10^{11}$
				Среднее значение $(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$

Как и в случае ионного обмена, в интервале pH 1,5–3,0 (см. рис. 3.7) наблюдается линейная зависимость величины

$\frac{D_0}{D} - 1$ от равновесной концентрации OH^- -ионов, что указыва-

ет на образование одного комплекса $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ в растворе. Константу гидролиза $K_{\text{Г}}$ вычисляли из соотношения $K_{\text{Г}} = K_{\text{у}} / K_{\text{в}}$, где $K_{\text{у}}$ – константа устойчивости комплекса $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ в растворе; $K_{\text{в}}$ – ионное произведение воды. Рассчитанное значение $K_{\text{Г}}$ оказалось равным $(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ (по результатам ионного обмена) и $5,0 \cdot 10^{-3}$ (по результатам спектрофотометрических измерений). Значения константы гидролиза Fe^{3+} -катионов, определенные двумя различными методами, оказались довольно близкими.

По мере увеличения концентрации $\text{Fe}(\text{III})$ в растворе в результате гидролиза Fe^{3+} -катионов образуются полиядерные гидроксокомплексы и далее частицы коллоидного размера. Эта часть исследования выполнялась с использованием трех независимых методов – диализа, ионного обмена и спектрофотометрии с реагентом KCNS. Полученные экспериментальные данные (рис. 3.8) показывают, что переход $\text{Fe}(\text{III})$ из ионного состояния в неионное происходит, начиная с одной и той

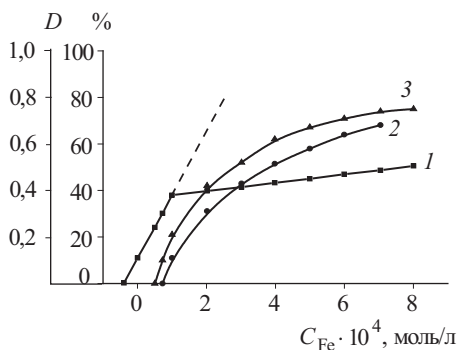


Рис. 3.8. Содержание полиядерных форм $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ в растворе при pH 3,0 по данным спектрофотометрии (1), ионного обмена (2), диализа (3)

же концентрации Fe(III) в растворе при одном и том же значении pH 3,0. Было установлено, что оптическая плотность растворов Fe(III) при pH 3,0 и концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л изменяется во времени при выдерживании растворов в течение 20 сут, после чего остается постоянной. Постоянство оптической плотности свидетельствовало о том, что в растворе установилось равновесное соотношение между различными формами Fe(III) в растворе, т.е. завершился процесс образования полиядерных гидроксокомплексов Fe(III). Данные по диализу растворов Fe(III) при различных значениях pH и различных концентрациях Fe(III) в растворе (рис. 3.9) показывают, что уже первые гидроксокомплексы $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ обладают способностью к процессу полимеризации с образованием растворимых полиядерных гидроксокомплексов Fe(III) в растворе.

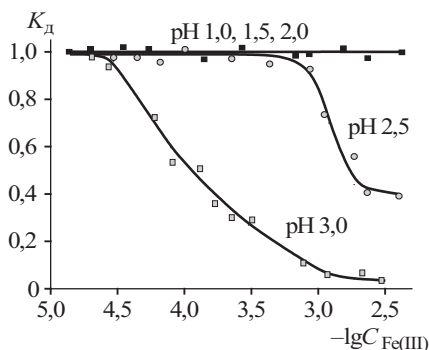
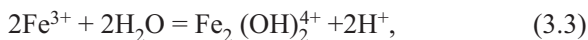


Рис. 3.9. Зависимость коэффициента диализа (K_d) от концентрации Fe(III) в растворе

Таблица 3.10. Содержание полиядерных комплексов Fe(III) при различной ионной силе раствора

Ионная сила, %	pH 2,5; [Fe] $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л		pH 3,6; [Fe] $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	
	HClO ₄ – Mg(ClO ₄) ₂	HNO ₃ – NaNO ₃	HClO ₄ – Mg(ClO ₄) ₂	HNO ₃ – NaNO ₃
0,1	7	48	77	77
0,3	7	53	78	80
0,6	10	53	—	—
0,7	—	—	78	79
1,0	24	62	80	80

Из данных, представленных в табл. 3.10, следует, что увеличение ионной силы раствора, создаваемое за счет Na^+ - и Mg^{2+} -катионов, вызывает небольшое, но все же заметное увеличение доли полиядерных форм $\text{Fe}_p(\text{OH})_q$ в растворе. Такой результат согласуется с представлениями К.Б. Яцимирского, согласно которым увеличение ионной силы раствора должно приводить к смещению равновесия в сторону образования полиядерных гидроксокомплексов. Этот результат не противоречит экспериментальным данным, полученным в ряде работ. В частности, установлено, что при увеличении концентрации Cu^{2+} -катионов возрастает доля $\text{Fe}(\text{III})$, находящегося в растворе в виде биядерного комплекса $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. Показано, что константа $K_{\text{дин}}$ образования биядерного комплекса $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, согласно уравнению реакции



зависит от ионной силы раствора μ в соответствии с эмпирически установленным выражением

$$\lg K_{\text{дин}} = 1,46 + \frac{4,08\mu^{1/2}}{1 + 2,1\mu^{1/2}} + 0,075\mu. \quad (3.4)$$

Согласно этому выражению, при введении посторонних катионов концентрация полиядерных гидроксокомплексов в растворе должна увеличиваться. Но такое положение наблюдается, когда в раствор вводятся одно- и двухзарядные катионы. Когда же вводятся трех- и четырехзарядные катионы, в растворе происходят процессы, которые невозможно было предсказать исходя из теоретических положений. Присутствие Th^{4+} , Mg^{2+} , La^{3+} , Ga^{3+} , U^{4+} , Cr^{3+} -катионов (каждого в отдельности) предотвращает процесс полимеризации гидролизированных форм $\text{Fe}(\text{III})$ (рис. 3.10).

Для определения степени ядерности полиядерных гидроксокомплексов в растворе было использовано уравнение

$$\lg(D_0 - D) = \text{const} + p \lg C_{\text{Fe}^{3+}}, \quad (3.5)$$

где D_0 и D – оптическая плотность раствора в отсутствие и в присутствии полиядерных комплексов соответственно; p – степень ядерности комплекса; $C_{\text{Fe}^{3+}}$ – равновесная концентрация Fe^{3+} -катионов в растворе.

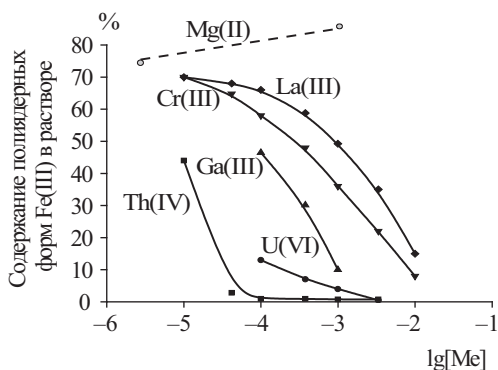


Рис. 3.10. Содержание полиядерных форм Fe(III) в присутствии многозарядных катионов в растворе ($[Fe] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH 3,0)

На рис. 3.11 показано, что в растворе при pH 3,0 в интервале концентраций Fe(III) $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л образуются биядерные комплексы $Fe_2(OH)_x^{z+}$. В случае Fe(III) количество OH⁻-групп в биядерном комплексе невозможно определить методом потенциометрического титрования. Дело в том, что исходная концентрация H⁺-ионов, при которой Fe³⁺-катионы подвергаются гидролизу, сравнительно высокая, ~0,1 моль/л, а концентрация H⁺-ионов, отщепляющихся от Fe³⁺-катионов в результате гидролиза Fe³⁺-катионов, очень мала и находится в пределах погрешности определения исходной концентрации H⁺-ионов.

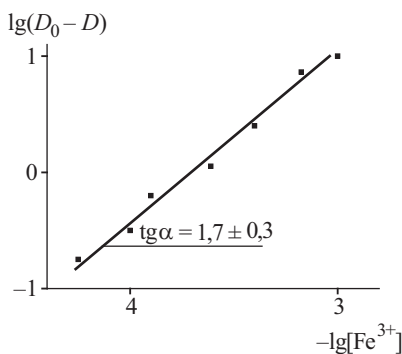


Рис. 3.11. Зависимость оптической плотности раствора Fe(III) от концентрации Fe³⁺-катионов в растворе с pH 3,0

Не имея возможности определить количество OH^- -групп в полиядерном комплексе $\text{Fe}_2(\text{OH})_x^{z+}$, был разработан метод определения заряда таких комплексов, образующихся в растворе. Поскольку полиядерные комплексы имеют положительный заряд, то они могут присоединять к себе отрицательно заряженные анионы в растворе. Присоединенные к полиядерным комплексам анионы не могут проникать через целлофановую мембрану с диаметром пор 2–4 нм, используемую в опытах по диализу. В этом случае по изменению коэффициента диализа аниона (K_d) можно определить количество анионов, присоединенных к полиядерному комплексу в растворе. По мере насыщения анионами полиядерных комплексов K_d аниона будет увеличиваться и приближаться к единице. Опыты проводили с PO_4^{3-} -анионами, используя радиоактивный изотоп P^{35} , что позволило изменять и регистрировать концентрацию фосфат-анионов в растворе в широком интервале ($1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в различных средах при различных концентрациях Fe(III) в растворе, в котором, как было установлено, при pH 3,0 образуются биядерные комплексы $\text{Fe}_2(\text{OH})_x^{z+}$.

В интервале концентраций фосфат-ионов $1,0 \cdot 10^{-7}$ – $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л их сорбция двоядерными комплексами Fe(III) остается постоянной, а затем начинает уменьшаться (рис. 3.12), что свидетельствует о полной нейтрализации заряда двоядерных комплексов Fe(III) . Отсюда, зная количество фосфат-ионов, связанных с биядерными комплексами Fe(III) ,

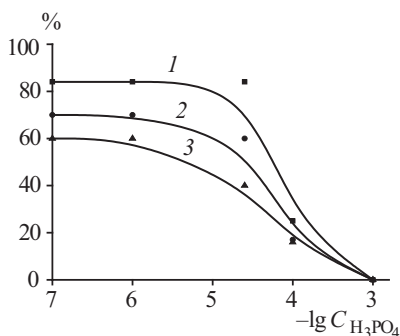


Рис. 3.12. Задержание фосфат-анионов при диализе в присутствии полиядерных форм Fe(III) , $C_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 3,0. Растворы выдерживались 20 (1), 31 (2), 44 (3) сут

можно вычислить заряд биядерного комплекса $\text{Fe}_2(\text{OH})_x^{z+}$ в растворе.

Если предположить, что к биядерным комплексам Fe(III) присоединяются только PO_4^{3-} -анионы, то заряд биядерного комплекса можно вычислить из соотношения

$$C_{\text{Fe(III)}} \cdot 0,5 \cdot 0,7Z = C_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot 0,7 \cdot 3, \quad (3.6)$$

где $Z = \frac{5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,7 \cdot 3}{5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5 \cdot 0,7} = +0,3$.

Если к двуядерным комплексам $\text{Fe}_2(\text{OH})_x^{z+}$ присоединяются не только PO_4^{3-} -анионы, но и HPO_4^{2-} - и H_2PO_4^- -анионы, то вычисленный заряд биядерного комплекса будет меньше, чем +0,3.

Полученный результат позволяет утверждать, что уже на первой стадии полимеризации (димеризации) образуются насыщенные по OH^- -ионам биядерные гидроксокомплексы и окончательная формула биядерного комплекса в растворе может быть представлена в виде $\text{Fe}_2(\text{OH})_{5,7}^{+0,3}$.

Образование насыщенных по OH^- -ионам биядерных гидроксокомплексов может быть и результатом того, что углубление гидролиза в образовавшемся биядерном комплексе происходит за счет отщепления дополнительно H^+ -ионов от молекул воды, координированных вокруг центрального Fe^{3+} -катиона.

Многочисленные исследования показали, что в начале осаждения состав гидроксидного осадка отвечает формуле $\text{Me}(\text{OH})_x\text{A}_{3-x}$, где x колеблется от 2,5 до 2,8. Можно считать, что гидроксидный осадок образуется тогда, когда в растворе достигается насыщение по концентрации какого-то состава полиядерного гидроксокомплекса. Поэтому состав гидроксидного осадка в какой-то мере взаимосвязан с составом полиядерных гидроксокомплексов, образующихся в растворе.

Исследовались условия полимеризации Fe(III) в достаточно широком интервале концентраций ($1 \cdot 10^{-7}$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при pH 1,1; 2,0; 2,5; 3,0 и μ 0,1. Оказывается, в значительной степени на характер протекания процесса полимеризации влияет предыстория растворов железа. Если исходный раствор готовится растворением металлического железа в азотной кислоте, то выпадение видимых осадков гидроксида не наблюдается при выдерживании растворов (при pH 2,5

и концентрации железа $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в течение 200 сут. В случае приготовления исходных растворов в азотной кислоте гидроксида железа образование видимых осадков (при pH 2,5 и концентрации Fe(III) $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) наблюдается через 7 сут. Это, вероятно, связано с тем, что при растворении гидроксида железа в растворе наряду с Fe^{3+} -ионами присутствуют плохо растворимые в кислоте полиядерные частицы, являющиеся зародышами при образовании осадка.

Золото

Золото (Au) находится в побочной подгруппе первой группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Распределение электронов по оболочкам $5p^6 5d^{10} 6s^1$. Атом золота имеет один s -электрон во внешней оболочке. Следующая оболочка, содержащая 10 d -электронов, неустойчива и может отдавать один или два электрона. Поэтому золото проявляет степени окисления +1, +2, +3. Наиболее устойчивыми являются соединения трехвалентного золота.

А.А. Гринберг указывает, что склонность золота к комплексообразованию обусловлена тем, что энергия образования соответствующих ионов очень велика и имеется тенденция к образованию ковалентных связей с различными лигандами. Ионный радиус Au^{3+} -катиона равен 0,85 Å. В то же время Реми отмечает, что в чисто водных растворах Au^{3+} -катионы в непосредственно измеримых концентрациях существовать не могут.

Многие исследователи, допустив, что гидролизу подвергаются Au^{3+} -катионы с образованием мооядерных комплексов $\text{Au}(\text{OH})^{2+}$, определили значение константы гидролиза ($pK_r = 5,8$). Изменение доли Au^{3+} -катионов с изменением pH раствора представлено на рис. 3.13 (кривые 5 и 6). Данных, указывающих на образование полиядерных гидроксокомплексов Au(III) в растворе, не обнаружено. Состояние золота при микроконцентрации $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л в растворе исследовано в ряде работ.

На рис. 3.13 видно, что в интервале pH 2,0–12,0 Au(III) находится в растворе в коллоидном состоянии. Переход в коллоидное состояние соответствует значительной адсорбции Au(III) на поверхности стекла, а следовательно, и на коллоидных загрязнениях раствора, т.е. в интервале pH 2,0–12,0 Au(III) находится в растворе в виде псевдоколлоидов. Дей-

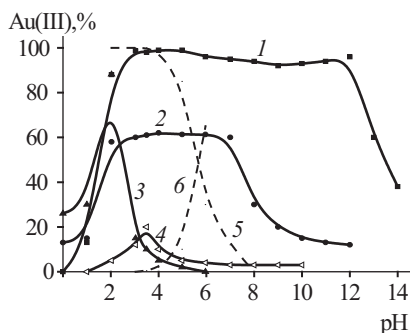


Рис. 3.13. Состояние микроколичеств золота ($[Au(III)]\ 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л) в растворах:

1 — при центрифугировании растворов Au(III); 2 — при фильтровании растворов; 3 — при адсорбции Au(III) на поверхности стекла, $[Au]\ 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л; 4 — при адсорбции Au(III) на поверхности стекла, $[Au]\ 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 5 — доля Au^{3+} -катионов в растворе, %; 6 — доля гидроксокомплексов $AuOH^{2+}$ в растворе, %

ствительно, при увеличении концентрации Au(III) в растворе доля золота в виде коллоидов уменьшается (табл. 3.11), а это может быть только в том случае, если коллоиды образованы в результате адсорбции золота на коллоидных загрязнениях. Увеличение концентрации Au(III) приводит к тому, что доля золота, адсорбированного на коллоидных загрязнениях, уменьшается, поэтому и наблюдается уменьшение осаждения золота при центрифугировании. В данном случае проявление псевдоколлоидных свойств не связано с образованием гидроксокомплексов золота в растворе. Оказывается, что гидратированные $Au(H_2O)_n^{3+}$ -катионы обладают значительным сорбционным сродством к Si OH-группам поверхности стекла и коллоидных загрязнений раствора.

Таблица 3.11. Осаждение Au(III) при центрифугировании (pH 5,0)

Концентрация Au(III) в растворе, моль/л		Осаждение Au(III), %
Первоначально $0,01\ HNO_3$	$1 \cdot 10^{-8}$	96 ± 2
	$1 \cdot 10^{-7}$	77 ± 2
	$1 \cdot 10^{-4}$	11 ± 2
	$1 \cdot 10^{-1}$	3 ± 2
Первоначально $0,1\ HNO_3$	$1 \cdot 10^{-8}$	47 ± 3
	$1 \cdot 10^{-7}$	16 ± 2
	$1 \cdot 10^{-4}$	2 ± 2

Иттрий

Иттрий (Y) находится в побочной подгруппе третьей группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Природный иттрий состоит из одного стабильного изотопа ^{89}Y . Из искусственных радиоактивных изотопов важными являются ^{91}Y ($T_{1/2} = 57,5$ дня) и ^{90}Y ($T_{1/2} = 64,24$ ч), которые образуются при делении урана и тория как дочерние продукты ^{91}Sr и ^{90}Sr . Распределение электронов во внешних оболочках $4d5s^2$. Несмотря на то что один электрон находится на d -уровне, он сравнительно легко отщепляется, как и оба s -электрона. Поэтому иттрий проявляет степень окисления +3. В водных слабокислых растворах иттрий находится в виде гидратированных катионов $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Ионный радиус Y^{3+} -катиона равен 0,97 Å.

Состояние микроколичеств иттрия ($1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л) в широком интервале pH (1,0–12,0) исследовано в ряде работ.

Результаты опытов, полученные с использованием разнообразных методов (ультрафильтрации, центрифугирования, диализа через целлофановую мембрану с диаметром пор 2–8 мкм), очень близки (рис. 3.14). Начиная с pH ~ 5,0, иттрий переходит из ионного состояния в состояние со свойствами коллоидов (задерживается мембраной, проницаемой для ионов, и осаждается при центрифугировании).

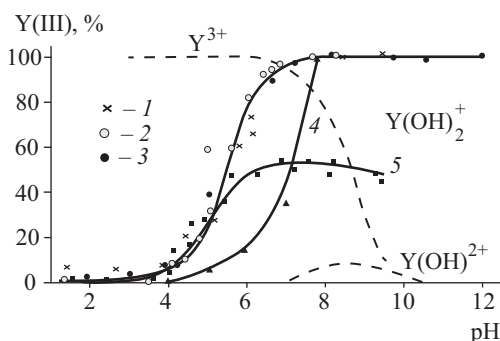


Рис. 3.14. Состояние микроколичеств иттрия в растворе:

1 — задержание при ультрафильтрации, $[\text{Y}(\text{III})] 1 \cdot 10^{-10}$ моль/л; 2 — осаждение при центрифугировании, $[\text{Y}(\text{III})] = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л; 3 — задержание при диализе, $[\text{Y}(\text{III})] 3 \cdot 10^{-7}$ моль/л; 4 — осаждение при центрифугировании, $[\text{Y}(\text{III})] 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 5 — адсорбция на поверхности стекла; штриховые линии — распределение Y(III) по формам комплексов

Обсуждение вопроса о природе коллоидов иттрия в интервале рН 5,0–12,0 проводится многими авторами с использованием ПР гидроксида $Y(OH)_3$. Если коллоидные свойства проявляются до достижения ПР, то делается вывод, что ПР не является постоянной. Начиная со значения рН, при котором достигается произведение растворимости $[Y^{3+}] \cdot [OH^-]^{3+}$, по утверждению авторов, иттрий образует истинные коллоидные частицы в растворе. Такой взгляд представляется нам необоснованным, так как ПР не характеризует условия образования в растворах частиц, обладающих свойствами коллоидов. Из данных, приведенных в табл. 3.12, видно, что образование даже дудерных комплексов (не частиц коллоидного размера) может происходить лишь при концентрации иттрия в растворе $\geq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Отсюда совершенно очевидно, что при концентрации иттрия $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л в интервале рН 5,0–12,0 коллоидные свойства иттрия могут проявляться лишь в результате его адсорбции на посторонних частицах коллоидного размера, всегда имеющихс в растворе, т.е. в результате образования псевдоколлоидов.

Таблица 3.12. Условия образования дудерных комплексов $Y_2(OH)_2^{4+}$ в растворе при рН 8,0

Концентрация $Y(III)$, моль/л	Содержание $Y_2(OH)_2^{4+}$, %
$1 \cdot 10^{-5}$	0
$1 \cdot 10^{-4}$	0,8
$1 \cdot 10^{-3}$	6,5

Действительно, опыты по адсорбции $Y(III)$ на поверхности стекла (рис. 3.14, кривая 5) показывают, что переход $Y(III)$ из мономерного в коллоидное состояние происходит с того значения рН, с которого начинается значительная адсорбция $Y(III)$ на поверхности стекла и коллоидных загрязнений раствора, т.е. в интервале рН 5,0–12,0 $Y(III)$ находится в растворе в виде псевдоколлоидов. На это указывают и результаты опытов по изучению влияния электролитов на коллоидные свойства иттрия (табл. 3.13). Во всех случаях увеличение концентрации соли в растворе приводит к уменьшению доли иттрия в коллоидном состоянии. Причем уменьшение адсорбции иттрия связано не только с конкурирующим действием катионов, но и, по-видимому, с комплексобразующим действием анионов.

Таблица 3.13. Влияние электролитов на задержание Y(III) при фильтровании

Концентрация электролита, моль/л	Задержание, %				
	NaCl	NaClO ₄	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	(NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇	NaH ₂ PO ₄
0,0001	—	—	—	70	—
0,001	—	—	—	44	72
0,01	71	70	—	14	69
0,05	68	67	57	8	—
0,1	58	60	43	2	46
0,5	44	36	16	0	—
1,0	23	20	14	0	9

Опыты по миграции Y(III) в электрическом поле (табл. 3.14) показывают, что переход Y(III) в коллоидное состояние соответствует значению $pH > 5,0$, при котором происходит образование отрицательно заряженных частиц Y(III), т.е. происходит адсорбция положительно заряженных форм Y(III) на отрицательно заряженных коллоидных загрязнениях с образованием псевдоколлоидов Y(III) в растворе.

Таблица 3.14. Миграция Y(III) в электрическом поле

pH	К аноду, %	К катоду, %
1,0	0	100
2,0	0	100
3,5	2	98
4,2	4	96
5,5	20	80
6,1	88	12
7,2	88	12
8,3	89	11
9,1	89	11
10,2	90	10

Гидролитические свойства Y³⁺-катиона исследовались в ряде работ. При низких концентрациях в растворе Y³⁺-катион подвергается гидролизу с образованием моноядерных гидроксокомплексов Y(OH)²⁺.

При изучении гидролитических свойств металл-ионов в растворах следует учитывать одну из принципиальных трудностей определения констант гидролиза. Дело в том, что гидролиз многозарядных катионов с образованием моноядерных комплексов часто неразрывно связан с процессом образования полиядерных гидроксокомплексов в растворах. Чтобы исключить процесс образования полиядерных гидроксокомплексов, необходимо проводить исследования при малых концентрациях ионов металла в растворе. Однако со снижением концентрации ионов металла в растворе заметную роль начинает играть адсорбция ионов металла на посторонних частицах коллоидного размера в растворе.

Для того чтобы исключить адсорбционные явления, опыты по исследованию гидролитического поведения Y^{3+} -катионов в растворах проводились при концентрации $Y(III)$ в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При выбранной концентрации не наблюдается адсорбции $Y(III)$ на поверхности стекла в исследованном интервале pH 1,0–9,0, в то же время не наблюдается и образования полиядерных форм $Y(III)$ в растворе (табл. 3.15).

Таблица 3.15. Зависимость коэффициента диализа и величины адсорбции $Y(III)$ на поверхности стекла от pH раствора ($[Y(III)] 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, μ 0,5 ($HNO_3 + NaNO_3$))

pH	Коэффициент диализа	Адсорбция на стекле, %
1,0	$0,99 \pm 0,01$	0,5
2,0	$0,99 \pm 0,01$	1,0
3,1	$1,00 \pm 0,01$	2,0
4,2	$0,98 \pm 0,02$	0,6
5,0	$0,98 \pm 0,02$	1,5
5,9	$0,99 \pm 0,01$	2,0
7,1	$1,00 \pm 0,01$	1,7
8,0	$1,00 \pm 0,02$	2,3
9,0	$0,99 \pm 0,02$	0,3

В области pH 1,0–7,2 не наблюдается изменения ни коэффициента сорбции K_p , ни оптической плотности раствора D (рис. 3.15). Следовательно, в указанном интервале значений pH $Y(III)$ не изменяет своего состояния в растворе. На рис. 3.16 показано, что тангенс угла наклона зависимости

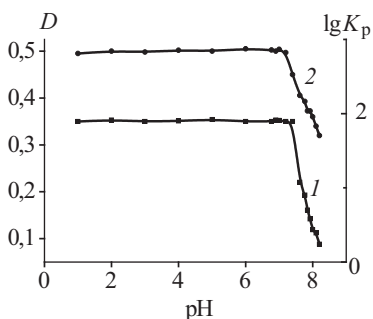


Рис. 3.15. Зависимость изменения оптической плотности раствора ($\lambda = 0,665$ мкм) (1) и сорбции Y(III) катионитом КУ-2 (2) от pH ($[Y(III)] 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\mu 0,5$)

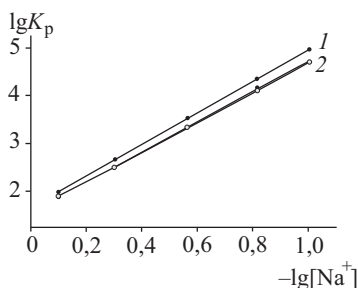


Рис. 3.16. Зависимость сорбции Y(III) катионитом КУ-2 от $[Na]$:
1 – pH 1,0–4,0; 2 – pH 5,0–7,6

$\lg K_p - \lg[Na^+]$ практически одинаков во всем исследованном интервале pH 1,0–7,0 и равен $2,9 \pm 0,1$. Следовательно, сорбция Y(III) катионитом происходит так, что на один сорбированный ион иттрия в раствор выделяются три Na^+ -катиона, а значит, в интервале pH 1,0–7,0 Y(III) находится в растворе в виде гидратированных катионов $Y(H_2O)_6^{3+}$.

При увеличении pH $> 7,2$ наблюдается уменьшение коэффициента сорбции и с этого же значения pH происходит изменение оптической плотности раствора, что связано с уменьшением эффективной концентрации Y^{3+} -катионов в растворе в результате гидролиза с образованием моноядерных гидроксокомплексов. Допуская, что в сорбции принимают участие только Y^{3+} -катионы и что только они взаимодействуют с арсенозо-3, была рассчитана константа устойчивости гидроксокомплекса $Y(OH)^{2+}$ по методу Шуберта. При указанном допущении выражения для расчета констант устойчивости имеют вид (3.1) и (3.2).

Результаты расчетов приведены в табл. 3.16, 3.17. Численные значения константы устойчивости комплекса YOH^{2+} , полученные двумя независимыми методами, хорошо согласуются между собой.

По соотношению $K_y = K_r/K_w$ (где K_y – константа устойчивости; K_w – ионное произведение воды) можно вычислить константу гидролиза K_r . Она равна $(2,02 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$.

Таблица 3.16. Изменение оптической плотности растворов Y(III) с изменением pH ($\lambda = 0,665$ мкм, $\mu 0,5$ (HNO₃ + NaNO₃), [Y(III)] $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

pH	D	$[\text{OH}^-] \cdot 10^6$	$\frac{D_0}{D} - 1$	$\frac{D_0}{D} - 1 / [\text{OH}^-] \cdot 10^{-6}$
6,80	0,350			
6,90	0,353			
7,00	0,352			
7,20	0,350			
7,40	0,350			
7,50	0,220	0,29	0,60	2,07
7,60	0,193	0,32	0,82	2,58
7,62	0,202	0,34	0,74	2,18
7,70	0,161	0,41	1,19	2,89
7,72	0,157	0,43	1,24	2,89
7,80	0,142	0,51	1,48	2,90
7,95	0,132	0,72	1,66	3,30
8,00	0,119	0,81	1,96	2,42
8,10	0,112	1,02	2,14	2,10
8,20	0,088	1,28	3,00	2,34
$K_1 = (2,47 \pm 0,10) \cdot 10^6$				

Таблица 3.17. Изменение коэффициента сорбции Y(III) с изменением pH раствора ([Y(III)] $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\mu 0,5$ (HNO₃ + NaNO₃), КУ-2 в Na⁺-форме)

pH	K_p	$[\text{OH}^-] \cdot 10^6$	$\frac{K_p^0}{K_p} - 1$	$\frac{K_p^0}{K_p} - 1 / [\text{OH}^-] \cdot 10^6$
1	2	3	4	5
6,80	1041			
6,90	1042			
7,00	1040			
7,20	1042			
7,38	672	0,19	0,55	2,84
7,40	691	0,20	0,51	2,54
7,41	692	0,21	0,51	2,41

1	2	3	4	5
7,45	713	0,23	0,46	2,02
7,50	621	0,26	0,68	2,61
7,55	603	0,29	0,73	2,54
7,60	574	0,32	0,91	2,83
7,61	524	0,33	0,99	2,98
7,65	507	0,36	1,06	2,91
7,75	487	0,46	1,14	2,50
7,89	430	0,63	1,42	2,27
7,90	420	0,64	1,48	2,34
7,95	366	0,72	1,85	2,56
$K_1 = (2,56 \pm 0,10) \cdot 10^6$				

Процесс полимеризации гидроксокомплексов изучался в интервале концентраций $Y(III)$ $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л методом диализа. В интервале pH 3,0–7,2 при всех исследованных концентрациях $Y(III)$ в растворе не наблюдается задержания $Y(III)$ целлофановой мембраной. Это значит, что при данных условиях $Y(III)$ находится в растворе преимущественно в виде мооядерных форм. При pH 7,3 (табл. 3.18), начиная с концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $Y(III)$ образует в растворе полиядерные комплексы, но доля их от общего количества $Y(III)$ составляет ~13% при концентрации $Y(III)$ в растворе $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 3.18. Диализ $Y(III)$ в растворе

Концентрация $Y(III)$ в растворе, моль/л	Коэффициент диализа $Y(III)$ в растворе	Концентрация $Y(III)$ в растворе, моль/л	Коэффициент диализа $Y(III)$ в растворе
$1 \cdot 10^{-5}$	$0,98 \pm 0,02$	$5 \cdot 10^{-3}$	$0,91 \pm 0,04$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \pm 0,02$	$6 \cdot 10^{-3}$	$0,91 \pm 0,04$
$1 \cdot 10^{-3}$	$0,97 \pm 0,03$	$7 \cdot 10^{-3}$	$0,92 \pm 0,05$
$2 \cdot 10^{-3}$	$0,95 \pm 0,04$	$8 \cdot 10^{-3}$	$0,92 \pm 0,05$
$3 \cdot 10^{-3}$	$0,98 \pm 0,02$	$9 \cdot 10^{-3}$	$0,87 \pm 0,06$
$4 \cdot 10^{-3}$	$0,98 \pm 0,01$	$1 \cdot 10^{-2}$	Осадок гидроксида

В соответствии со значением константы гидролиза при pH 7,3 в растворе могут образовываться лишь первые гидроксокомплексы $\text{Y}(\text{OH})^{2+}$. Видимо, образование полиядерных форм $\text{Y}(\text{III})$ в растворе происходит в результате взаимодействия гидроксокомплексов $\text{Y}(\text{OH})^{2+}$.

Кадмий

В периодической системе элементов Д.И. Менделеева кадмий (Cd) находится в побочной подгруппе второй группы. Известен ряд радиоактивных изотопов кадмия.

Распределение электронов во внешней оболочке атома кадмия $4d^{10}4p^65s^2$. Ступенчатые потенциалы ионизации $I_1 = 8,99$ эВ, $I_2 = 16,9$ эВ, $I_3 = 44,5$ эВ. Максимальная заполненность d -слоя, высокое значение третьего потенциала ионизации обуславливают постоянную валентность кадмия, равную +2. В водных растворах кадмий находится в двухвалентном состоянии в виде гидратированных катионов $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Ионный радиус Cd^{2+} равен 1,03 Å. Склонность к гидролизу у Cd^{2+} -катиона невелика. Численное значение константы гидролиза, характеризующей образование комплекса $\text{Cd}(\text{OH})^+$, составляет $10^{-10,2}$ ($pK_r = 10,2$). Распределение гидроксокомплексов Cd(II) в растворе по мере изменения pH представлено на рис. 3.17.

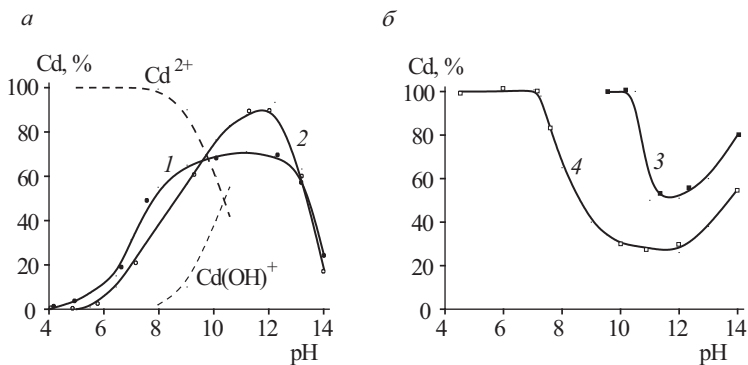
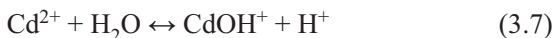


Рис. 3.17. Распределение гидроксокомплексов Cd(II) в растворе:

a – осаждение Cd(II) при центрифугировании ($[\text{Cd}] 5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л) (1) и адсорбция Cd(II) на поверхности стекла ($[\text{Cd}] 5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л) (2); *б* – диализ через целлофановую мембрану при $[\text{Cd}] 5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л (3) и диализ через целлофановую мембрану при $[\text{Cd}] 5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л (4)

Определены термодинамические величины, характеризующие образование моноядерных гидроксокомплексов кадмия в растворе. Из реакции

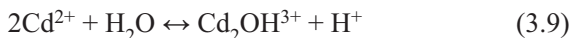


получено: $\Delta F = (13,9 \pm 0,1)$ ккал; $\Delta H = (13,1 \pm 2,1)$ ккал; $\Delta S = (-2,7 \pm 0,9)$ э.е. Значение ΔH , характеризующее диссоциацию молекул H_2O , равно $13,5 \pm 0,1$ ккал. За вычетом этой величины для реакции



получается: $\Delta H = (-0,4 \pm 2,1)$ ккал. Малое значение ΔH связано, по-видимому, с образованием в растворе непрочных внешнесферных гидроксокомплексов $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^+$.

Увеличение концентрации кадмия в растворе приводит к образованию полиядерных гидроксокомплексов $\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$ и $\text{Cd}_4(\text{OH})_4^{4+}$. Для равновесия



характерны следующие термодинамические данные: $\lg K_{1,2} = -9,1$; $\Delta F = (12,41 \pm 0,07)$ ккал; $\Delta H = (10,9 \pm 0,2)$ ккал; $\Delta S = (-5,1 \pm 0,8)$ э.е.

На основании имеющихся данных был произведен расчет, как изменяется доля комплекса $\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$ с изменением концентрации кадмия при pH 10,0 и 11,0 (табл. 3.19). Как видно, образование двуядерных комплексов $\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$ начинается при концентрации кадмия в растворе $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Таблица 3.19. Распределение Cd по формам комплексов в растворе

Концентрация кадмия в растворе, моль/л	pH 10,0			pH 11,0		
	Доля Cd^{2+} , %	Доля $\text{Cd}(\text{OH})^+$, %	Доля $\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$, %	Доля Cd^{2+} , %	Доля $\text{Cd}(\text{OH})^+$, %	Доля $\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$, %
$1 \cdot 10^{-1}$	42	28	29	11	69	20
$1 \cdot 10^{-2}$	61	39	0	13	84	3
$1 \cdot 10^{-3}$	61	39	0	14	86	0
$1 \cdot 10^{-4}$	61	39	0	14	86	0

Состояние кадмия в растворах при микроконцентрациях $5 \cdot 10^{-7}$ и $10 \cdot 10^{-11}$ моль/л в широком интервале pH (3,0–14,0) исследовано в ряде работ, результаты которых очень близки, хотя авторы изучали различные концентрации кадмия в растворе ($5 \cdot 10^{-7}$ и $1 \cdot 10^{-11}$ моль/л). На наш взгляд, это обстоятельство указывает лишь на то, что при этих концентрациях поведение кадмия определяется в основном адсорбционными свойствами.

Из рис. 3.17 видно, что до pH 6,0 кадмий находится в растворе в виде мономерных форм, а именно в виде гидратированных ионов $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$. При $\text{pH} > 6,0$ кадмий переходит в коллоидное состояние. Сопоставление данных по центрифугированию с данными по адсорбции на поверхности стекла свидетельствует о том, что проявление коллоидных свойств кадмия связано с его адсорбцией на коллоидных загрязнениях раствора, т.е. с образованием псевдоколлоидов. До pH 9,0 псевдоколлоиды образуются в результате адсорбции Cd^{2+} -катионов, а при $\text{pH} > 9,0$, очевидно, в результате адсорбции мономерных гидроксокомплексов кадмия на коллоидных загрязнениях. Подтверждением этому служат данные табл. 3.20. При увеличении концентрации электролита в растворе вначале уменьшается, а затем растет доля кадмия, осаждающегося при центрифугировании. Такое поведение связано со специфическими адсорбционными свойствами гидроксокомплексов CdOH^+ .

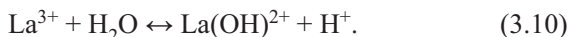
Таблица 3.20. Влияние электролита на осаждение Cd(II) при центрифугировании ($C_{\text{Cd}} 1 \cdot 10^{-11}$ моль/л, pH 10,0)

Электролит	Концентрация электролита, моль/л	Доля осаждения при центрифугировании Cd, %	Электролит	Концентрация электролита, моль/л	Доля осаждения при центрифугировании Cd, %
NaNO_3	0,01	80	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,09	37
	0,10	80		0,10	36
	0,60	40		0,10	28
	1,00	55		0,40	13
	4,00	66		0,75	28
	7,50	85		11,0	42
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,01	56		3,50	57
	0,04	52		7,00	72

Лантан

Лантан (La) является представителем семейства редкоземельных элементов подгруппы скандия. Строение внешних оболочек $4f^0 5d^1 6s^2$. Наличие лишь одного электрона в d -состоянии обуславливает постоянную степень окисления +3. Ионный радиус La^{3+} -катиона равен 1,04 Å. Для La^{3+} -катиона характерны координационные числа 8 и 9, так что в водных растворах лантан находится в виде гидратированных катионов $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{8-9}^{3+}$.

Гидролитические свойства La^{3+} -катиона исследовались в ряде работ. Все авторы сошлись во мнении, что первая стадия реакции гидролиза проходит по уравнению



Однако численные значения константы гидролиза значительно отличаются друг от друга (pK_r от 10,1 до 8,3). Отмечается, что вычисленное при концентрации лантана $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л значение pK_r , равное 10, при повышении концентрации лантана в растворе увеличивается, что указывает на появление, кроме комплексов $\text{La}(\text{OH})^{2+}$, других более сложных полиядерных комплексов. С этим, по-видимому, и связано расхождение в численных значениях константы гидролиза. Значение $pK_r = 10,1$ представляется более вероятным, так как ионный радиус La^{3+} -катиона, равный 1,04 Å, больше радиуса Y^{3+} -катиона, равного 0,97 Å. Константа гидролиза La^{3+} -катиона должна быть меньше, чем для Y^{3+} -катиона ($pK_r = 9,1$), в связи с тем что химическая связь в комплексных соединениях редкоземельных элементов весьма близка к ионному типу, а следовательно, комплексообразующая способность этих катионов должна в основном определяться величиной ионного потенциала (отношение заряда катиона к его радиусу, т.е. z/r).

Исследование гидролитических свойств La^{3+} -катиона в тяжелой воде (D_2O) показало, что устойчивость комплекса $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ в D_2O несколько меньше, чем в H_2O ($\lg K_r = 10,04$ для H_2O и $\lg K_r = 10,35$ для D_2O).

В среде 3,0 моль/л LiClO_4 при концентрации лантана в растворе $1 \cdot 10^{-1}$ –1,0 моль/л в интервале pH 6,5–8,1 наряду с мономерными комплексами $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ образуются и полиядерные комплексы $\text{La}_2(\text{OH})^{5+}$ ($\lg K_{1,2} = 9,9 \pm 0,1$), $\text{La}_3(\text{OH})_9^{6+}$

($\lg K_{9,5} = 71,4 \pm 0,1$). Образование двухядерных комплексов лантана может происходить только при концентрации $\text{La(III)} \geq 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, и доля их составляет лишь несколько процентов от общего количества лантана в растворе.

Состояние микроколичеств лантана $1 \cdot 10^{-14}$ моль/л в широком интервале pH (1,0–14,0) исследовалось в ряде работ. При $\text{pH} > 4,0$ лантан переходит в коллоидное состояние – задерживается бумажными фильтрами (рис. 3.18). Поскольку при фильтровании возможно не только задержание частиц коллоидного размера, но и адсорбция свободного лантана на бумажных фильтрах, то с этим, по-видимому, связано некоторое расхождение начальных участков кривых по адсорбции и фильтрованию. Уменьшение $K_{\text{адс}}$ при $\text{pH} > 6,5$ обусловлено, на наш взгляд, особенностью постановки адсорбционных опытов из выдержанных растворов, в частности тем, что значительная доля лантана адсорбирована на коллоидных загрязнениях раствора довольно прочно.

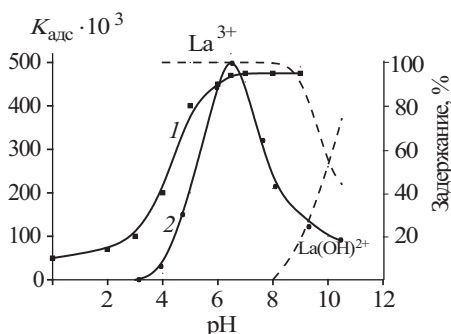


Рис. 3.18. Состояние микроколичеств лантана ($[\text{La(III)}] 1 \cdot 10^{-14}$ моль/л) в растворе:

1 – задержание при фильтровании через бумажные фильтры; 2 – адсорбция на поверхности стекла; штриховые линии – распределение La(III) по формам комплексов

Действительно, при $\text{pH} > 7,0$ увеличение концентрации электролита NaNO_3 в растворе не влияет на количество удаленного при фильтровании лантана, т.е. на адсорбцию La(III) на коллоидных загрязнениях раствора (табл. 3.21). Это, в свою очередь, свидетельствует об образовании устойчивого псевдоколлоидного состояния лантана в растворе.

Таблица 3.21. Влияние электролитов на удаление La при фильтровании

Концентрация электролита, моль/л	NaNO ₃ , %, рН 4,0	(NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇ , %, рН 5,0	NaNO ₃ , %, рН 9,0	NaHNO ₃ , %, рН 9,0	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , %
0,000	86	93	98	98	98
0,001	—	47	—	88	34
0,005	—	—	—	—	46
0,010	84	19	98	70	74
0,025	—	—	—	—	—
0,037	—	—	—	66	84
0,050	—	13	—	—	59
0,100	70	9	95	58	40
0,250	—	—	—	49	—
0,500	—	5	96	31	—
1,000	34	3	98	—	—
2,500	28	—	95	—	—

Марганец

Как следует из электронной структуры $3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$, марганец (Mn) может иметь несколько валентных состояний с участием $3d$ - и $4s$ -электронов. Самым устойчивым валентным состоянием марганца в растворах является валентность +2. В нейтральных и слабокислых водных растворах двухвалентный марганец находится в виде гидратированных $Mn(H_2O)_6^{2+}$ -катионов. Склонность к гидролизу Mn^{2+} -катионов невелика. Численное значение константы гидролиза, характеризующей образование мооядерного комплекса $MnOH^+$, равно $10^{-10,6}$. Распределение по формам гидроксиокомплекса с учетом образования только одного состава комплекса $MnOH^+$ представлено на рис. 3.19.

Появление гидроксиокомплексов $MnOH^+$ в растворе при $pH > 8,0$ способствует переходу марганца из ионного в коллоидное состояние при концентрации марганца в растворе $5,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л (рис. 3.19). Сопоставление данных по диализу с данными по адсорбции марганца на поверхности стекла приводит к выводу, что в интервале pH 8,0–12,0 марганец находится в растворе в виде псевдоколлоидов. Об этом свидетельствуют и опыты по миграции $Mn(II)$ в электрическом

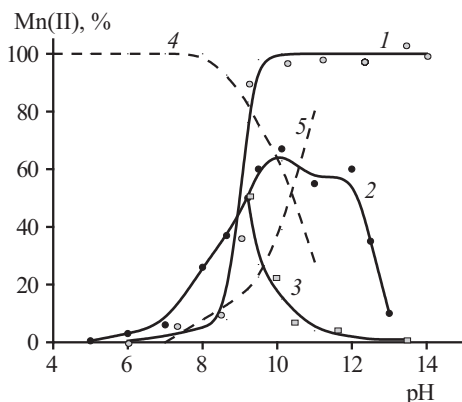


Рис. 3.19. Состояние микроколичеств марганца ($[Mn(II)] \cdot 10^{-8}$ моль/л) в растворе:

1 – задержание при диализе через целлофановую мембрану; 2 – адсорбция на поверхности стекла из выдержанных растворов; 3 – адсорбция на поверхности стекла из свежеприготовленных растворов; 4 – доля Mn^{2+} -ионов в растворе, %; 5 – доля $MnOH^{+}$ -комплексов в растворе, %

поле. При $pH > 9,0$ в растворе образуются отрицательно заряженные формы (табл. 3.22), что связано с адсорбцией положительно заряженных моноядерных форм марганца на поверхности отрицательно заряженных коллоидных загрязнений раствора.

Таблица 3.22. Миграция $Mn(II)$ в электрическом поле

pH	Знак заряда	pH	Знак заряда
3,0	+	10,0	–
5,0	+	11,0	–
6,5	+	12,0	–
8,0	+	13,0	–
9,0	+		

Изменение вида кривых при адсорбции на стекле из свежеприготовленных и выдержанных растворов связано, очевидно, с теми же причинами, которые подробно анализировались на примере $Pu(IV)$.

Данных, указывающих на образование полиядерных гидроксокомплексов марганца в растворах, в доступной нам литературе не обнаружено.

Ниобий

Ниобий (Nb) относится к металлам второй переходной группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Энергетические уровни электронной оболочки его атома заполнены до уровня $4p$. В заполнении более высоких уровней наблюдается отклонение от обычной последовательности: при незаполненном подуровне $4d$ (четыре электрона) имеется один электрон на подуровне $5s$. Энергия связи электронов $4d$ и $5s$ составляет ~ 7 эВ, тогда как энергия связи $4p$ -электронов – 34 эВ, а $4s$ -электронов – 58 эВ. Следовательно, у ниобия равноценными в энергетическом отношении и имеющими меньшую энергию связи являются электроны $4d^4 5s^1$. Эти пять электронов и принимают участие в химических реакциях. Валентные состояния Nb +5, +4, +3, +2, +1, из которых наиболее всего проявляется валентность +5.

Трудности изучения химии водных растворов Nb(V) заключаются в том, что до сих пор не установлена реперная форма его нахождения в растворе, от которой можно было бы производить отсчет всех измеряемых свойств.

Данных по гидролитическим свойствам ниобия в водных растворах в опубликованной литературе не обнаружено.

Состояние микроколичеств Nb(V) в растворах в широком интервале pH исследовано в ряде работ. При концентрации Nb(V) $1 \cdot 10^{-11}$ моль/л в интервале pH 2,0–6,0 Nb(V) находится в растворе в виде коллоидов (рис. 3.20). Область проявления

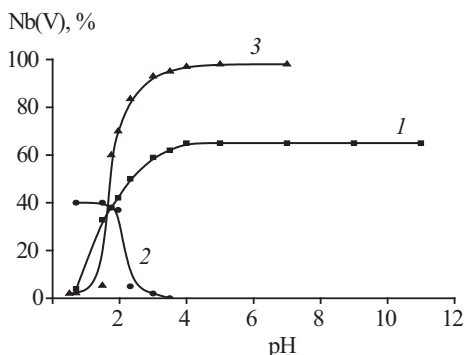


Рис. 3.20. Состояние микроколичеств ниобия в растворах ($[Nb] 1 \cdot 10^{-11}$ моль/л): 1 – при адсорбции на поверхности стекла; 2 – при десорбции с поверхности стекла растворами со значением pH, при котором производилась адсорбция; 3 – при ультрафильтрации растворов Nb(V) через целлофан

коллоидных свойств соответствует значительной адсорбции Nb(V) на поверхности стекла. Это означает, что проявление коллоидных свойств связано с образованием псевдоколлоидов, т.е. адсорбцией Nb(V) на посторонних частицах коллоидного размера, имеющих в незначительных количествах в растворе. Поскольку, начиная с $\text{pH} > 2,0$, адсорбция ниобия на поверхности стекла (а следовательно, и на поверхности коллоидных загрязнений) носит необратимый характер, то это указывает на образование устойчивого псевдоколлоидного состояния ниобия в широком интервале pH раствора.

В ряде работ заключения о форме нахождения Nb(V) в растворе делаются на основании данных по его сорбционному поведению. Нужно заметить, что такие заключения носят характер предположений и нуждаются в серьезном экспериментальном подтверждении. При концентрации Nb(V) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (когда адсорбционные явления не играют существенной роли в образовании коллоидов) переход ниобия в коллоидное состояние наблюдается при $\text{pH} > 3,0$ (рис. 3.21). При этом образуются мелкодисперсные коллоиды, не осаждающиеся при центрифугировании.

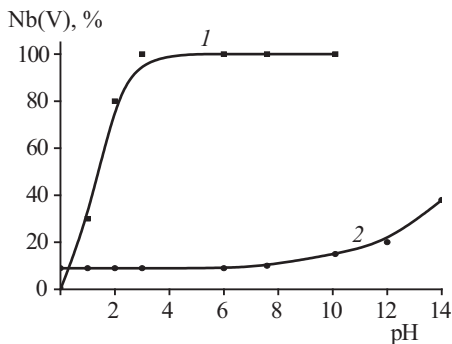


Рис. 3.21. Состояние Nb(V) в растворах ($[\text{Nb}] 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л):
1 – при диффузии через коллоидную мембрану; 2 – при центрифугировании

Плутоний

Плутоний (Pu) – первый элемент, созданный в значительных количествах синтетическим путем. Первый изотоп элемента ${}_{94}\text{Pu}^{238}$ был получен в экспериментах Сиборга, Мак Милана, Кеннеди и Валя по реакции $\text{U}^{238} (d, 2n) {}_{94}^{238}\text{Pu}$.

В настоящее время получено достаточное количество изотопов плутония. Все они радиоактивны. Наибольшее значение и применение имеет изотоп Pu^{239} в качестве ядерного горючего.

В водных растворах плутоний может проявлять пять степеней окисления: +3, +4, +5, +6, +7. Зачастую несколько форм существуют одновременно, находясь в равновесии друг с другом в определенных концентрациях.

Четырехвалентный плутоний находится в растворах 0,1–1,0 моль/л H^+ -ионов в виде гидратированных $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{6-8}^{4+}$ -катионов. В ряде работ сделаны следующие выводы.

1. Установлено, что окислительно-восстановительный потенциал пары Pu(III)/Pu(IV) не зависит от кислотности в интервале 0,1–1,0 моль/л H_3O^+ . Постоянство потенциала может быть объяснено предположением, что и Pu(III) , и Pu(IV) гидролизуются в некоторой степени или что обе формы не гидролизуются. Поскольку установлено, что Pu(III) гидролизуется при pH 7,0 по аналогии с редкоземельными элементами, то остается второе предположение о существовании в растворе Pu^{4+} -катионов.

2. Спектр Pu(IV) не изменяется заметно в интервале 0,3–1,0 моль/л HCl или 0,1–10,0 моль/л HClO_4 . Это означает, что никакого изменения в ионной форме Pu(IV) не происходит в растворах 0,1–10,0 моль/л HClO_4 .

3. Спектр Pu(IV) изменяется вблизи pH 1,0, что, очевидно, связано с реакцией гидролиза и образованием гидроксокомплексов в растворах.

4. Показано (рис. 3.22), что в интервале концентраций H^+ -ионов 1,0–0,2 моль/л при сорбции Pu(IV) катионитом каждый катион Pu(IV) обменивается на четыре H^+ -иона. Это означает, что в интервале 1,0–0,2 моль/л HClO_4 Pu(IV) находится в растворе в виде гидратированных $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{6-8}^{4+}$ -катионов. Pu^{4+} -катионы обладают сильной склонностью к гидролизу с образованием моно- и полиядерных гидроксокомплексов.

Определение констант гидролиза четырехвалентного плуто-

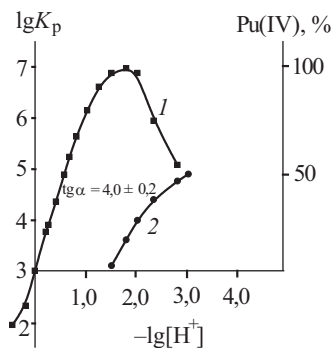


Рис. 3.22. Сорбция Pu(IV) катионообменной смолой КУ-2 (1) и адсорбция Pu(IV) на поверхности стекла (2)

ния проводилось по следующей схеме. Вначале готовился исходный раствор плутония в четырехвалентном состоянии. Контроль за валентным состоянием плутония в исходном растворе производился измерением спектров поглощения на спектрофотометре СФ-2М. Как показали результаты опытов, в растворе 1,5 моль/л HNO_3 с концентрацией $\text{Pu } 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л через год не было обнаружено никаких изменений в спектре поглощения четырехвалентного плутония. Валентное состояние плутония в рабочих растворах с концентрацией плутония $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л контролировалось снятием спектров поглощения комплексов Pu(IV) с органическим реагентом арсеназо-3. Причем при концентрации $\text{Pu } 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Pu(IV) находится в растворе в виде моноядерных комплексов вплоть до pH 2,5, т.е. гидролиз Pu^{4+} -катионов начинается при pH 0,8 и протекает с образованием только моноядерных гидроксокомплексов в растворе (рис. 3.22).

Опыты по сорбции Pu(IV) из растворов с постоянной ионной силой (рис. 3.23) показывают, что уменьшение коэффициента сорбции K_p наблюдается, начиная с pH > 0,8, что опять-таки связано с уменьшением эффективной концентрации Pu^{4+} -катионов в растворе за счет их гидролиза. Однако поскольку ход кривых в растворах HNO_3 и HClO_4 различен, то производить расчет констант гидролиза по сорбционным данным необоснованно, так как, по-видимому, на изменение коэффициента сорбции кроме гидролиза влияют другие факторы, учесть которые невозможно.

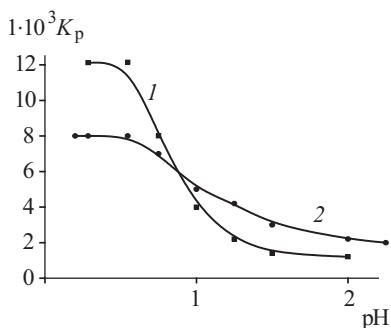


Рис. 3.23. Сорбция Pu(IV) катионообменной смолой КУ-2 при μ 0,5:
1 – среда $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3$; 2 – среда $\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4$

Для определения констант гидролиза Pu(IV) была использована способность Pu^{4+} -катионов давать окрашенные комплексы с органическими реагентами, в частности с арсеназо-3 и торона-1. Чувствительность этих реакций такова, что в сочетании со спектрофотометрическими измерениями можно определять, например, в случае четырехвалентного плутония даже незначительную его концентрацию в растворе ($1 \cdot 10^{-6}$ моль/л), при которой процесс гидролиза не осложнен процессом полимеризации гидролизованных ионов в широком интервале pH раствора. Для оценки возможности применения органических реагентов (арсеназо-3 и торона-1) к изучению состояния Pu(IV) в области гидролиза необходимо было выяснить, насколько быстро смещается установившееся в растворе гидролитическое равновесие $\text{Pu}^{4+} + n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n} + n\text{H}^+$ при введении в раствор арсеназо-3 (или торона-1) за счет их комплексообразования с Pu^{4+} -катионами.

В первой серии опытов готовились растворы плутония в интервале pH 1,0–2,3, которые выдерживались при температуре 20 °C в течение 1 сут. После этого к каждому раствору с заданным значением pH добавлялся раствор арсеназо-3 и через определенные интервалы времени рассчитывалась оптическая плотность раствора в области максимума поглощения. Результаты этой серии опытов представлены на рис. 3.24.

Во второй серии опытов растворы готовились в том же интервале pH (1,0–2,3), выдерживались в течение 1 сут, а затем подкислялись раствором 4,0 моль/л HNO_3 до концентрации 0,2 моль/л HNO_3 . Через определенные интервалы времени добавлялся раствор арсеназо-3 и определялась оптическая плот-

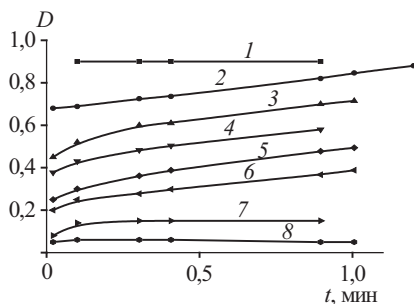


Рис. 3.24. Изменение оптической плотности растворов Pu(IV):

1 – 0,5; 0,3; 0,2 моль/л HNO_3 ; 2 – pH 1,0; 3 – pH 1,15; 4 – pH 1,38; 5 – pH 1,52; 6 – pH 1,68; 7 – pH 2,2; 8 – pH 2,3

ность раствора в области максимума поглощения. Никаких изменений в спектрах не наблюдалось. При исследованной концентрации плутония ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в интервале концентраций H^+ -ионов от 0,2 моль/л до pH 1,7 Pu(IV) находится в растворе в виде мономерных форм, а при pH > 1,7 происходит образование полиядерных форм. На рис. 3.25 показано воздействие арсеназо-3 на моноядерные и полиядерные формы Pu(IV).

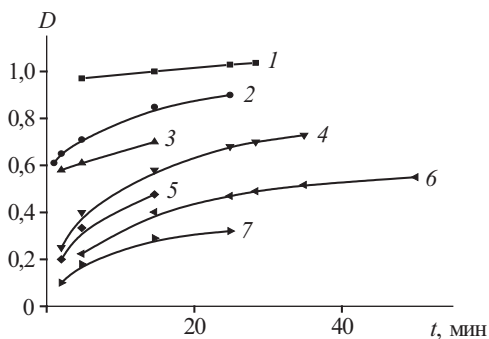


Рис. 3.25. Изменение оптической плотности растворов Pu(IV) при различных значениях pH после подкисления их до концентрации 0,2 моль/л HNO_3 :
1 – pH 1,0; 2 – pH 1,38; 3 – pH 1,76; 4 – pH 1,68; 5 – pH 1,86; 6 – pH 2,06; 7 – pH 2,3

Следует отметить, что гидроксокомплексы Pu(IV) (моноядерные и полиядерные) очень медленно разрушаются при раздельном воздействии H^+ -ионов и органического реагента арсеназо-3. Однако при совместном их воздействии процесс разрушения гидроксокомплексов Pu(IV) значительно ускоряется. Этот результат несколько неожидан. Казалось бы, если разрушение гидроксокомплексов Pu(IV) происходит за счет образования комплексов Pu^{4+} -катионов с арсеназо-3, то при pH > 1,0 степень диссоциации арсеназо-3, как слабой кислоты, выше, чем в растворе 0,2 моль/л HNO_3 . Следовательно, должна бы увеличиваться и скорость разрушения гидроксокомплексов Pu(IV) с увеличением pH раствора. В действительности же наблюдается обратная картина. Возможно, что Pu^{4+} -катионы связываются в комплексы с недиссоциированными формами арсеназо-3, концентрация которых повышается с увеличением концентрации H^+ -ионов в растворе.

Весь приведенный выше экспериментальный материал в конечном счете позволил заключить, что при добавлении

к раствору Pu(IV) органического реагента арсеназо-3 происходит смещение гидролитического равновесия, но оно идет во времени и легко может быть учтено.

Изменение оптической плотности раствора наблюдается (как и в опытах по сорбции), начиная с $\text{pH} \sim 0,8$ (рис. 3.26). Необходимо отметить, что в растворах, подкисленных до 0,2 моль/л HNO_3 , изменения оптической плотности более значительны, чем в этих же растворах без их подкисления. Такой результат, вероятно, означает, что в растворах с $\text{pH} > 1$ с арсеназо-3 взаимодействуют и Pu^{4+} -катионы, и гидроксокомплексы $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$. После подкисления растворов с $\text{pH} > 1,0$ до 0,2 моль/л HNO_3 гидроксокомплексы плутония $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ сохраняются в растворе 0,2 моль/л HNO_3 , но они не взаимодействуют в этих условиях с арсеназо-3. Аналогичный результат получен и с органическим реагентом торон-1.

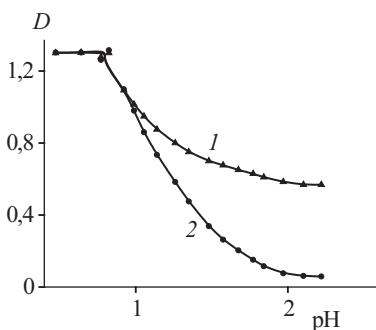


Рис. 3.26. Изменение оптической плотности D раствора в зависимости от pH раствора:

1 – прямые измерения D ; 2 – измерения после подкисления растворов с pH 1,0–2,3 до 0,2 моль/л HNO_3

Константы гидролиза рассчитывались по методу Шуберта в предположении, что при всех условиях в растворе с арсеназо-3 взаимодействуют лишь негидролизованые Pu^{4+} -катионы. При указанном допущении выражения для расчета констант устойчивости имеют вид (3.2).

Расчеты показали, что численное значение первой константы гидролиза Pu^{4+} -катионов, равное $2,7 \cdot 10^{-2}$, довольно хорошо согласуется со значением константы гидролиза, определенной в ряде работ различными физико-химическими методами. Полученные в работе экспериментальные данные по-

зволили определить с достаточной степенью достоверности и вторую ступенчатую константу гидролиза Pu^{4+} -катионов, которая оказалась равной $2,0 \cdot 10^{-2}$. Близость данных ступенчатых констант гидролиза катионов указывает, по-видимому, на преобладание неионной связи в гидроксокомплексах четырехвалентного плутония.

Последующие формы комплексов $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$, $\text{Pu}(\text{OH})_4$ и т.д. могут образоваться в заметных количествах лишь при $\text{pH} > 2,5$. В то же время, начиная с $\text{pH} 2,2\text{--}2,5$, наблюдается значительная адсорбция $\text{Pu}(\text{IV})$ на поверхности стекла и посторонних частицах коллоидного размера, всегда имеющих в незначительных количествах в растворах (рис. 3.27). В результате мооядерные формы гидроксокомплексов $\text{Pu}(\text{IV})$, которые реализуются при $\text{pH} > 2,5$, самостоятельно существовать в растворе не могут.

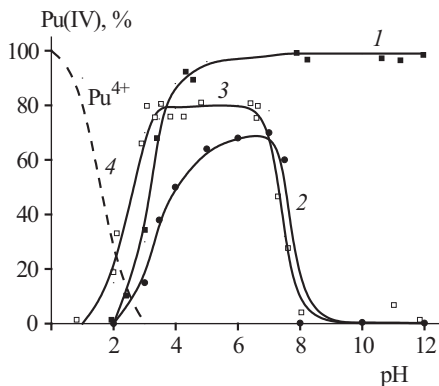


Рис. 3.27. Состояние микроколичеств плутония ($[\text{Pu}] 7 \cdot 10^{-7}$ моль/л) в растворе:

1 – при ультрафильтрации растворов $\text{Pu}(\text{IV})$; 2 – при центрифугировании; 3 – при адсорбции на поверхности стекла; 4 – при убыли Pu^{4+} -катионов за счет гидролиза с образованием $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ и $\text{Pu}(\text{OH})_2^+$ -комплексов

Действительно, в интервале $\text{pH} 2,5\text{--}7,5$ $\text{Pu}(\text{IV})$ задерживается целлофановым фильтром и осаждается при центрифугировании (рис. 3.27), т.е. проявляет коллоидные свойства. Сопоставление этих данных с данными по адсорбции позволяет утверждать, что при концентрации $\text{Pu}(\text{IV}) < 7 \cdot 10^{-7}$ моль/л проявление коллоидных свойств в растворе связано с адсорбцией $\text{Pu}(\text{IV})$ на посторонних частицах коллоидного размера,

всегда имеющихся в растворе. При $\text{pH} > 7,5$ не наблюдается адсорбции Pu(IV) на поверхности стекла и плутоний не осаждается при центрифугировании, в то же время практически весь плутоний задерживается целлофановым фильтром. На этом основании в ряде работ делается вывод о коллоидном состоянии вещества в растворе. Однако оказалось, что такой вывод неоднозначен, так как целлофановой мембраной задерживаются не только частицы коллоидного размера, но и полиядерные комплексы. Таким образом, данных по фильтрованию через целлофановую мембрану недостаточно, чтобы судить о дисперсности частиц в растворе. С определенностью можно говорить лишь о том, что при исследованной концентрации Pu(IV) $7 \cdot 10^{-7}$ моль/л и при $\text{pH} > 7,5$ в растворе образуются полиядерные формы Pu(IV) и они имеют отрицательный заряд (табл. 3.23).

Таблица 3.23. Миграция Pu(IV) в электрическом поле

рН	Знак заряда Pu(IV) в растворе при C_{Pu} $7 \cdot 10^{-7}$ моль/л	рН	Знак заряда Pu(IV) в растворе при C_{Pu} $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л
1,0	+	1,0	+
2,1	+	2,0	+
2,6	+	3,0	+
3,2	+	4,5	+
3,5	+	5,2	+
4,4	—	7,0	+
7,7	—	7,5	+
9,9	—	8,5	+
10,6	—	10,1	—
		11,4	—

Данные качественного характера о полимеризации Pu(IV) можно найти в ряде работ. Сообщается, что полимеры Pu(IV) очень быстро образуются в растворе с концентрацией плутония $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и H^+ -ионов 0,04 моль/л. Скорость полимеризации уменьшается с понижением концентрации плутония в растворе. Нагревание таких растворов приводит к быстрому увеличению размеров частиц. Растворы плутония в полимеризованном состоянии могут быть легко получены

обработкой осадка гидроксида плутония раствором с концентрацией H^+ -ионов менее 4 экв на ион плутония. При растворении гидроксида плутония в слабой кислоте образуется полимер Pu(IV). Если раствор Pu(IV) в сравнительно концентрированной кислоте медленно вливать в кипящую воду, то также образуется полимер Pu(IV).

При увеличении концентрации Pu до $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л переход в полиядерное состояние наблюдается при pH 1,5–1,7 (рис. 3.28), причем с ростом pH дисперсность частиц увеличивается от димеров до частиц коллоидного размера.

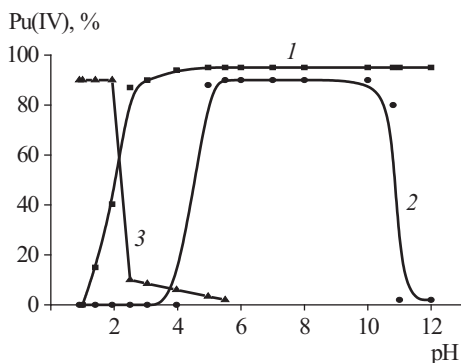


Рис. 3.28. Состояние плутония ($[Pu] 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в растворе:
1 – при ультрафильтрации; 2 – при центрифугировании; 3 – при десорбции с силикагелем

Размер образовавшихся полимерных частиц различен в зависимости от концентрации плутония и условий получения раствора. Так, для частиц, образованных при pH 1,66, грубая оценка молекулярной массы дает значение 20 000 000, что соответствует радиусу сферической частицы приблизительно 140 Å. На основе экспериментов по диффузии сообщается о частицах с атомной массой ниже 420 000, что соответствует сферическим частицам с радиусом 23 Å. Из раствора полимера плутоний может быть осажден добавлением осадителей, например оксалатов, йодатов, фосфатов или ферроцианидов, в количествах, значительно меньших, чем это требуется по стехиометрическим отношениям. Оказалось, что для осаждения Pu(IV) достаточно 0,15 экв независимо от типа заряда аниона. Эти наблюдения свидетельствуют о высокой степени полимеризации Pu(IV) при сравнительно небольшом числе остаточных зарядов.

Полимер, осажденный из солянокислого раствора, может быть отмыт от аниона настолько, что после деполимеризации серной кислотой Cl^- -анион в растворе не обнаруживается. Следовательно, он не входит в решетку полимера. А это значит, что полимер связан в основном кислородными или гидроксильными мостиками.

Деполимеризация полимера при комнатной температуре происходит очень медленно, что подтверждает необратимость процесса полимеризации. Степень деполимеризации раствора полимера Pu(IV) в 1,0–2,0 моль/л HCl или HNO_3 ничтожно мала даже по прошествии нескольких недель. Скорость деполимеризации прямо пропорциональна общей концентрации Pu(IV) в растворе. Для полимера с высокой степенью полимеризации полупериод деполимеризации в 6,0 и 10,0 моль/л HNO_3 составляет примерно 730 и 400 мин, для полимера с низкой степенью полимеризации – 95 и 30 мин. При температуре 90 °C деполимеризация даже крупных полимеров происходит очень быстро в 6,0 моль/л HNO_3 . Скорость деполимеризации заметно увеличивается при добавлении фторид-, сульфат-анионов или других сильных комплексообразователей для Pu^{4+} -катиона.

Интересно отметить, что осаждение гидроксида в случае Pu(IV) не обязательно включает полимер в качестве промежуточного продукта. Так, было установлено, что если быстро осадить гидроксид из раствора Pu(IV) , который содержит первоначально только мономерный Pu(IV) , и потом этот осадок растворить в кислоте, то образующийся раствор в основном будет состоять из мономерного Pu(IV) , хотя и с содержанием небольших и переменных количеств полимера. Наоборот, если Pu(IV) сначала полимеризовать и затем осадить щелочью, то после растворения осадка в кислоте в растворе будет содержаться только полимер без мономерного Pu(IV) .

Кислотные свойства Pu^{3+} -катиона близки к свойствам редкоземельных элементов. В работе путем кислотно-основного титрования иона Pu(III) в хлоридном и перхлоратном растворах получены данные, на основании которых рассчитана константа гидролиза Pu^{3+} -катиона ($pK = 7,22$ для HClO_4^- и 7,37 для HCl -растворов).

Гидролитические свойства Pu(V) изучены слабо ввиду его неустойчивости в растворе вследствие реакций диспропорционирования. На основании данных по кислотно-основному титрованию была рассчитана константа гидролиза ($pK_T = 9,6$).

Такая малая величина K_T указывает на незначительную склонность Pu(V) к реакциям с образованием гидросоединений.

Численные значения констант гидролиза PuO_2^{2+} -катионов отличаются у разных авторов на два порядка. По-видимому, значение $\text{p}K_T = 5,3$, определенное методами потенциометрического титрования, является наиболее объективным.

В ряде работ приводятся данные качественного характера, свидетельствующие об образовании в растворах ряда полиядерных гидросокомплексов шестивалентного плутония.

Полоний

Полоний (Po) – член главной подгруппы шестой группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Электронная конфигурация атома Po $5s^25p^65d^{10}6s^26p^4$. В соответствии с электронной конфигурацией Po может проявлять валентности +2, +4, +6, наиболее характерно валентное состояние полония +4.

Состояние Po(IV) при микроконцентрации $\sim 1 \cdot 10^{-12}$ моль/л в растворах подробно исследовано в ряде работ. Из рис. 3.29 видно, что, начиная с $\text{pH} > 1,0$, Po(IV) переходит в коллоидное состояние, образуя псевдоколлоиды в растворе. Опытами по центрифугированию (табл. 3.24), фильтрованию через биологические фильтры с диаметром пор ~ 300 нм и целлофан с диаметром пор 2–4 нм показано, что с изменением pH раствора изменяется дисперсность коллоидных частиц, имеющих

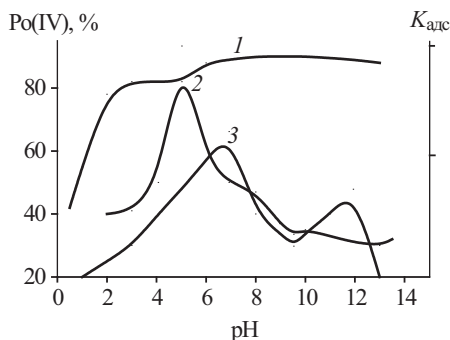


Рис. 3.29. Ультрафильтрация Po через целлофан (1), адсорбция на стекле (2), фильтрование через биологический фильтр (3)

отрицательный знак заряда (табл. 3.25). Изменение соотношения частиц различной дисперсности с изменением pH раствора рассматривается как свидетельство тому, что в растворе меняется соотношение истинных коллоидов (мелкодисперсная фракция) и псевдоколлоидов (крупнодисперсная фракция). Однако для такого заключения не имеется оснований. Неполное осаждение при центрифугировании скорее указывает на полидисперсность самих коллоидных загрязнений в растворе. С изменением pH раствора меняется соотношение частиц загрязнений различной степени дисперсности.

Таблица 3.24. Центрифугирование растворов Po(IV)

pH	Центрифугирование, %	pH	Центрифугирование, %
1,7	25,4	6,0	22,0
3,0	56,5	8,0	29,0
4,1	29,5	9,0	46,0
5,1	54,3	9,4	83,0
5,5	51,5	0,15 н. NaOH	97,0
5,9	43,8	0,47 н. NaOH	71,0

Таблица 3.25. Электрофоретическая подвижность Po(IV)

pH	Знак заряда	pH	Знак заряда
1,1	—	8,1	—
2,1	+	9,3	—
2,9	+	10,0	—
3,0–4,1	+	11,1	—
5,1	—	12,1	+
6,0	—	12,9	+
7,1	—	13,9	+

Достоверных данных, характеризующих гидролитические свойства Po(IV) в растворе, не обнаружено. Не имеется также данных, указывающих на образование полиядерных комплексов полония в растворах.

Протактиний

Протактиний (Pa) по своим химическим свойствам во многом близок к элементам первой подгруппы пятой группы элементов периодической системы Д.И. Менделеева – ниобию и танталу. Электронная конфигурация его атома в основном состоянии $5f^2 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$.

В водных растворах протактиний может иметь валентности +5 и +4. Химические свойства Pa(IV) и его растворов изучены мало. В предположении, что исходной формой протактиния в растворах HClO_4 является Pa^{4+} -катион, были определены последовательные константы гидролиза, характеризующие образование гидроксокомплексов $\text{Pa}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Pa}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Pa}(\text{OH})_3^+$: $K_1 = 0,725$, $K_2 = 0,302$, $K_3 = 0,017$. По нашему мнению, необходимы дополнительные исследования, чтобы доказать наличие в растворе Pa^{4+} -катиона и гидроксокомплексов указанного состава.

Поведение Pa(V) в растворах весьма сложно, что обусловлено его сильной склонностью к гидролизу. Наличие негидролизированных ионов протактиния даже в сильнокислых средах считается весьма маловероятным. Методом экстракции показано, что в кислых средах протактиний Pa(V) находится в виде двухзарядных гидроксокомплексов $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$ или $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$. С увеличением pH раствора протактиний подвергается дальнейшему гидролизу с образованием гидроксо- или оксосоединений $\text{Pa}(\text{OH})_4^+$ или PaO_2^+ .

Состояние протактиния в широком интервале pH (1,0–14,0) при его концентрации $1 \cdot 10^{-12}$ моль/л было исследовано в ряде работ. Центрифугирование изучалось при скорости вращения 3000 об/мин. Ультрафильтрация производилась через целлофановый фильтр с диаметром пор 2–4 нм под давлением до 10 атм. Ультрафильтром задерживались все частицы коллоидного размера более 1 нм, в то время как при центрифугировании осаждались лишь крупнодисперсные частицы (псевдоколлоиды) размером более 30–40 нм. Знак заряда образуемых протактинием частиц определялся по данным миграции Pa(V) в электрическом поле.

Сопоставление данных, полученных с помощью перечисленных методов, позволяет сделать выводы об изменении состояния Pa(V) с изменением pH раствора (рис. 3.30). До pH 3,0 Pa(V) находится в растворе в виде мономерных

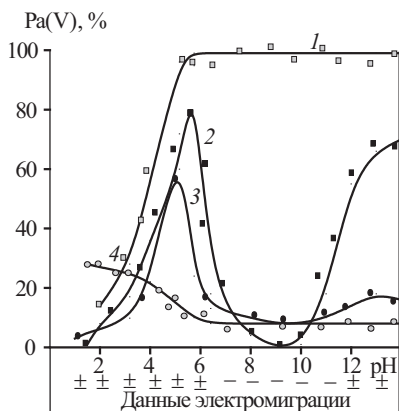


Рис. 3.30. Состояние микроколичеств протактиния ($[Pa] \cdot 10^{-12}$ моль/л) в водных растворах:

1 – задержание целлофановым фильтром; 2 – осаждение при центрифугировании; 3 – адсорбция на поверхности кварцевого стекла; 4 – десорбция с поверхности стекла растворами со значением pH, при котором производилась адсорбция

форм положительного знака заряда, а при $pH > 3,0$ он переходит в коллоидное состояние. Поскольку опыты по адсорбции на стекле производились из выдержанных растворов, то, по нашему мнению, уменьшение адсорбции при $pH > 5,0$ связано с образованием не истинных коллоидов протактиния, а его устойчивого псевдоколлоидного состояния в растворе.

Характер зависимости центрифугирования радионуклида от pH раствора может в значительной степени изменяться от элемента к элементу и даже от одной серии опытов к другой. Дело в том, что характер и количество коллоидных загрязнений растворов никак не контролируются и могут изменяться от опыта к опыту. К тому же процесс полимеризации кремнекислоты в растворе (именно она считается коллоидным загрязнением раствора) проходит со временем, а кинетика этого процесса зависит от многих факторов: pH, солевого состава, предыстории раствора и т.д. Тот факт, что при pH 8,0–10,0 протактиний не осаждается при центрифугировании, еще не означает, что изменилась форма его нахождения в растворе и, как утверждает ряд авторов, Pa(V) образовал истинные частицы коллоидного размера. При такой низкой концентрации металл-иона ($1 \cdot 10^{-12}$ моль/л) протекание процесса полимеризации невозможно.

Наиболее вероятное объяснение уменьшения при $\text{pH} > 7,0$ доли Pa , осаждающегося при центрифугировании, состоит в изменении дисперсности коллоидных загрязнений, имеющих в растворе. Не исключено, что в других опытах будет наблюдаться несколько иная картина. Исследования с рядом радионуклидов (Zr , Nb , Au и др.) показали, что в интервале pH 2,0–12,0 в растворе имеются посторонние частицы коллоидного размера, но не исключено, что дисперсность их изменяется и в связи с этим наблюдаются изменения осаждения протактиния при центрифугировании.

Опыты по миграции Pa(V) в электрическом поле (рис. 3.30) показывают, что, начиная с $\text{pH} > 5,0$, протактиний приобретает отрицательный заряд, т.е. адсорбируется на коллоидных загрязнениях отрицательного заряда и начинает вести себя, как отрицательно заряженные частицы.

В литературе указывается, что в растворах с очень высоким pH Pa(V) сорбируется анионитом, что свидетельствует о наличии в таких растворах протактинат-иона, скорее всего, в форме PaO_4^{3-} . Это подтверждается исследованиями электрофореза. Вывод о наличии PaO_4^{3-} -ионов, на наш взгляд, нуждается в дополнительном экспериментальном обосновании. Нужно показать, что отрицательно заряженные формы протактиния находятся при таких условиях в растворе, когда не наблюдается проявления коллоидных (псевдоколлоидных) свойств.

При макроконцентрациях протактиний гидролизует, образуя мооядерные соединения с малой растворимостью. При достижении порога насыщения из раствора выделяются осадки, имеющие в большинстве случаев неопределенный состав – смесь гидроксо- или оксокомплексов, содержащих анионные группы.

Рутений

Одной из сложностей изучения состояния рутения (Ru) в растворах является многообразие его степеней окисления и способность переходить из одной степени окисления в другую. В растворах наиболее характерно четырехвалентное состояние рутения.

В широком интервале pH (1,0–12,0) состояние Ru(IV) в растворах при концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л исследовано в ряде работ. Начиная с $\text{pH} > 4,0$, Ru(IV) из ионного состояния переходит в коллоидное (рис. 3.31). Сопоставление дан-

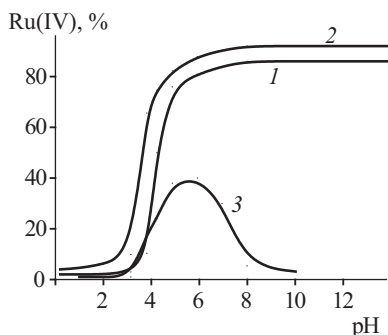


Рис. 3.31. Состояние микроколичеств рутения ($[\text{Ru(IV)}] \ 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л) в растворе: при ультрафильтрации – доля коллоидов Ru(IV) в момент приготовления раствора (1) и доля коллоидов через 48 ч после приготовления раствора (2), при адсорбции на поверхности стекла (3)

ных по ультрафильтрации и адсорбции позволяет заключить, что в интервале pH 4,5–8,0 в растворе образуются псевдоколлоиды рутения. Этот вывод подтверждается и данными по миграции Ru(IV) в электрическом поле (табл. 3.26): с переходом в коллоидное состояние при $\text{pH} > 4,0$ изменяется знак заряда рутения в растворе с положительного на отрицательный. Это связано с адсорбцией его положительно заряженных форм на коллоидных загрязнениях с отрицательным зарядом.

Таблица 3.26. Миграция Ru(IV) в электрическом поле

pH	Ru(IV) у катода, %	Ru(IV) у анода, %
1,09	97	3
2,13	95	5
3,14	96	5
4,09	80	20
5,17	65	35
6,05	18	82
7,12	10	90
8,13	7	93
9,04	5	95
10,11	3	93

Опыты по адсорбции на поверхности стекла производились из выдержанных растворов. Поэтому не ясна роль адсорбции рутением в проявлении коллоидных свойств при $\text{pH} > 8$. Не исключено, что уменьшение адсорбции рутения на стекле при этом связано с образованием устойчивого псевдоколлоидного состояния в растворе.

В интервале pH 1,0–4,5 Ru(IV) полностью проходит через целлофановый фильтр (см. рис. 3.31), что указывает на наличие в растворе мономерных форм рутения. Действительно, опытами по сорбции Ru(IV) катионитом показано, что в интервале концентраций HClO_4 0,1–4,0 моль/л и концентраций рутения $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л он находится в растворе в виде мономерных форм. Определение величины заряда Ru(IV) методом ионного обмена показало, что в широком интервале концентраций H^+ -ионов от pH 1,0–4,0 моль/л рутений находится в растворе в виде двухзарядных форм RuO^{2+} и Ru(OH)_2^{2+} . При концентрации рутения $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в интервале pH 1,0–4,0 Ru(IV) находится в растворе в виде мономерных форм, но данных, на основании которых можно было бы судить о составе образующихся комплексов в растворе, не имеется.

При увеличении концентрации рутения до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л в растворах 3,0–4,0 моль/л HClO_4 было обнаружено присутствие димера в количествах 10–15% от общей концентрации рутения в растворе; при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л при $\text{pH} > 4,0$ Ru(IV) полностью переходит в коллоидное состояние.

Таблица 3.27. Коллоидные свойства Ru(IV) в растворе ($[\text{Ru(IV)}] 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

pH	Задержание целлофановым фильтром, %
1,0	0
2,0	0
3,0	0
4,0	25
5,0	50
6,0	100
7,0	100
9,0	90

Состояние трехвалентного рутения исследовалось ультрафильтрацией через целлофановую мембрану, которая показала (табл. 3.27), что до pH 4,0 Ru(III) при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л находится в растворе в виде мономерных форм, а при pH > 4,0 образует коллоиды положительного знака заряда, которые перезаряжаются и при pH > 10,0 имеют отрицательный заряд.

Скандий

Скандий (Sc) – один из тех элементов, наличие которого было предсказано Д.И. Менделеевым на основании открытого им периодического закона. Д.И. Менделеев подробно описал физические и химические свойства в то время еще неизвестного элемента с порядковым номером 21, условно названного им экабором. Впоследствии оказалось, что свойства скандия и его соединений весьма точно совпадают со свойствами экабора.

Скандий был открыт в 1879 г. Л.С. Нильсоном в процессе разделения эрбиевой подгруппы, полученной из скандинавского гадолинита ($V_2FeBeSi_2O_{10}$).

Скандий находится в побочной подгруппе третьей группы периодической системы Д.И. Менделеева. Строение внешних электронных оболочек его атома $3d^1 4s^2$. Наличие лишь одного электрона в d -состоянии обуславливает постоянную степень окисления +3. На это указывают и ступенчатые потенциалы ионизации $I_1 = 6,56$ эВ, $I_2 = 12,89$ эВ, $I_3 = 24,75$ эВ, $I_4 = 74,9$ эВ. Оказывается, что энергия, которую нужно затратить, чтобы оторвать только один четвертый электрон, значительно больше, чем сумма энергий ионизации для трех более рыхлосвязанных валентных электронов. Ионный радиус Sc^{3+} -катиона равен 0,83 Å. Для скандия типично координационное число 6.

Состояние микроколичеств скандия ($[Sc] 3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в растворе в широком интервале pH (1,0–12,0) исследовано в ряде работ с использованием ультрафильтрации, центрифугирования, миграции в электрическом поле и адсорбции на поверхности стекла.

Из рис. 3.32 и данных, представленных в табл. 3.28, видно, что до pH 4,0 скандий находится в растворе в виде мономерных форм положительного знака заряда. Начиная с pH > 4,0,

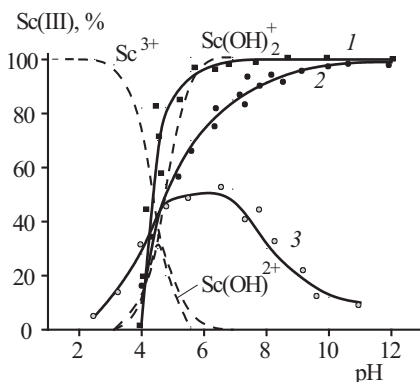


Рис. 3.32. Состояние микроколичеств скандия ($[\text{Sc(III)}] \ 3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в растворе:

1 – задержание целлофановым фильтром; 2 – осаждение при центрифугировании; 3 – адсорбция на поверхности стекла; штриховые линии – распределение Sc(III) по формам комплексов

наблюдается переход скандия в коллоидное состояние: он задерживается целлофановой мембраной и осаждается при центрифугировании. Для решения вопроса о природе образующихся коллоидов были проведены опыты по адсорбции скандия на поверхности стекла в интервале pH 1,0–12,0. Опыты методически ставились в таком варианте, при котором исследуется первичный акт распределения скандия с момента его введения в раствор и до установления равновесного распределения скандия между раствором, поверхностью стекла и поверхностью коллоидных загрязнений. В интервале pH 4,0–8,0 наблюдается значительная адсорбция скандия на поверхности стекла (рис. 3.32), что свидетельствует о значительной адсорбции скандия и на поверхности коллоидных загрязнений раствора, т.е. в этом интервале pH скандий находится в растворе в виде псевдоколлоидов. На это указывают и опыты по центрифугированию и миграции Sc(III) в электрическом поле (рис. 3.32, табл. 3.28). Начиная с pH > 4,0, наблюдается увеличение переноса скандия в анодное пространство. Это связано с адсорбцией положительно заряженных форм скандия на коллоидных загрязнениях отрицательного заряда, в результате чего скандий ведет себя в растворе, как частицы отрицательного заряда.

**Таблица 3.28. Миграция Sc(III) в электрическом поле
([Sc] $3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л)**

рН	К катоду, %	К аноду, %	рН	К катоду, %	К аноду, %
1,0	94,5	5,5	4,2	15,4	84,6
2,0	84,6	15,4	4,3	24,5	75,5
3,0	81,0	19,0	6,1	25,4	74,6
3,5	76,5	23,5	8,4	22,0	78,0
			10,0	15,0	85,0

При $\text{pH} > 7,0$ адсорбция скандия на поверхности стекла уменьшается. Казалось бы, можно сделать вывод о том, что адсорбция скандия не происходит и на коллоидных загрязнениях раствора и, начиная с $\text{pH} > 7,0$, в растворе образуются истинные отрицательного заряда коллоиды скандия. Однако при $\text{pH} > 7,0$ наблюдается практически полное осаждение скандия при центрифугировании (рис. 3.32). Известно, что при центрифугировании со скоростью ~ 8000 об/мин могут осаждаться лишь крупнодисперсные частицы, которые при концентрации скандия $3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л в растворе не способны образоваться из атомов скандия. Кроме того, если бы такие частицы и могли появиться, то процесс их образования должен был бы проходить во времени, а опыты по центрифугированию (табл. 3.29) показывают, что с момента введения скандия в растворе сразу же образуются крупнодисперсные частицы. По-видимому, это связано с быстрой адсорбцией Sc(III) на коллоидных загрязнениях раствора. Поскольку адсорбция на частицах коллоидного размера происходит очень быстро, скандий не успевает дойти до поверхности стекла и адсорбироваться на ней.

Таблица 3.29. Осаждение Sc(III) при центрифугировании в зависимости от времени выдержки раствора ([Sc(III)] $3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

рН	Осаждение Sc(III) при центрифугировании, %				
	в момент приготовления раствора	через 1 ч	через 3 ч	через 24 ч	через 2 сут
10,5	98	97	98	99	99

Из совокупного рассмотрения имеющихся данных следует, что в интервале pH 4,0–12,0 скандий при концентрации $3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л находится в растворе в виде псевдоколлоидов.

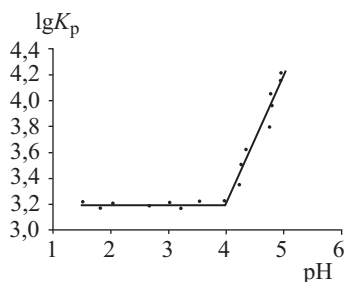


Рис. 3.33. Сорбция Sc(III) катионитом КУ-2 при постоянной ионной силе раствора μ 0,5 ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$)

Гидролиз Sc^{3+} -катионов изучался в ряде работ с использованием различных физико-химических методов, где гидролиз Sc^{3+} -катионов с образованием мооядерных гидроксокомплексов исследовался методами ионного обмена и спектрофотометрии с применением органического реагента арсеназо-3.

В интервале pH 1,0–3,8 коэффициент сорбции (K_p) сохраняет постоянное значение, следовательно, Sc(III) в данном интервале pH не изменяет своего состояния в растворе (рис. 3.33). На рис. 3.34 показано, что тангенс угла зависимости $\lg K_p - \lg[\text{Na}^+]$ практически одинаков при всех исследованных pH 1,1–3,8 и равен $2,8 \pm 0,2$. Это означает, что сорбция Sc(III) катионитом происходит таким образом, что на один сорбированный катион скандия в раствор выделяется три Na^+ -катиона, т.е. в интервале pH 1,0–3,8 Sc(III) находится в растворе в виде гидратированных катионов $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. При увеличении $\text{pH} > 3,80$ (см. рис. 3.33) наблюдается увеличение K_p , связанное, очевидно, с процессом гидролиза Sc^{3+} -катионов, в результате которого образуются мооядерные гидроксоком-

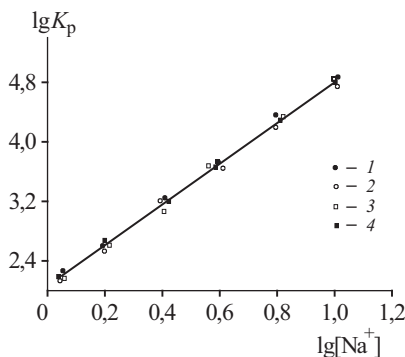


Рис. 3.34. Зависимость сорбции Sc(III) катионитом КУ-2 от концентрации Na^+ -катионов в растворе ($[\text{Sc}] 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л):

1 – pH 1,1; 2 – pH 2,0; 3 – pH 3,0; 4 – pH 3,8

плексы, обладающие специфическим свойством повышенно сорбироваться катионитом КУ-2. В результате специфической сорбции гидроксокомплексов Sc(III) катионитом КУ-2 определить состав и устойчивость образующихся в растворе гидроксокомплексов скандия оказалось невозможным. Для решения этой задачи был использован метод спектрофотометрии с применением органического реагента арсеназо-3.

Исследование проводилось при концентрации Sc(III) в растворе $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в интервале pH 1,0–5,0. При этих условиях процесс образования мооядерных гидроксокомплексов Sc(III) не осложняется ни процессом полимеризации, ни адсорбцией Sc(III) на поверхности стекла и посторонних частицах коллоидного размера.

Поскольку введение в раствор органического реагента может сдвинуть гидролитическое равновесие в растворе за счет комплексообразования Sc^{3+} -катионов с арсеназо-3, необходимо оценить величину этого смещения. Для этого проводились измерения оптической плотности растворов Sc(III) с арсеназо-3 через определенные промежутки времени с момента его введения в раствор с заданным значением pH (рис. 3.35).

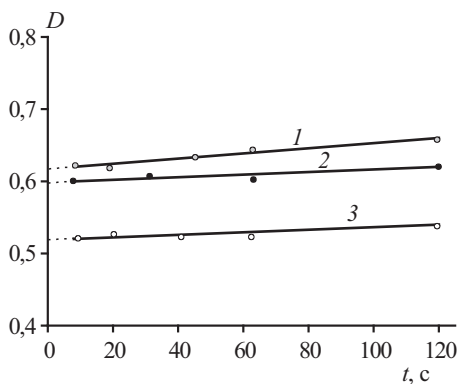


Рис. 3.35. Зависимость оптической плотности растворов Sc(III) от времени с момента добавления арсеназо-3:

1 — pH 3,2; 2 — pH 3,9; 3 — pH 4,5

По полученным значениям D производилась экстраполяция на нулевое время, на время введения арсеназо-3 в раствор. Значения D использовались для расчета константы гидролиза Sc^{3+} -катиона. В интервале pH 3,15–3,80 (рис. 3.36)

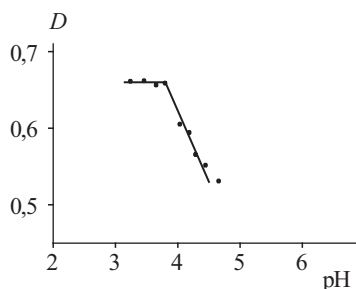


Рис. 3.36. Изменение оптической плотности Sc(III) с изменением pH раствора (μ 0,1, $[\text{Sc(III)}] 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

оптическая плотность растворов скандия в пределах ошибки опытов остается постоянной. Это означает, что в области pH 3,15–3,80 скандий находится в растворе в одной форме – гидратированных $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -катионов. Уменьшение оптической плотности растворов, начиная с $\text{pH} > 3,8$, связано с уменьшением эффективной концентрации Sc^{3+} -катионов в растворе за счет гидролиза с образованием мооядерных гидроксокомплексов. Эти данные хорошо согласуются с данными по ионному обмену (см. рис. 3.33). Допуская, что с арсеназо-3 взаимодействуют только негидролизированные Sc^{3+} -катионы, был произведен расчет константы устойчивости комплекса $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$ по методу Шуберта. При указанном допущении выражения для расчета констант устойчивости имеют вид (3.2).

Вывод о том, что гидролиз Sc^{3+} -катионов в интервале pH 3,8–4,5 происходит с образованием только одного комплекса $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$, делается на основании того, что зависимость

величины $\frac{D_0}{D} - 1$ от равновесной концентрации OH^- -ионов носит линейный характер (рис. 3.37). Наличие линейной зависи-

мости величины $\frac{D_0}{D} - 1$ от концентрации OH^- -ионов свиде-

тельствует о том, что с изменением концентрации OH^- -ионов наблюдается прямо пропорциональное изменение эффективной концентрации Sc^{3+} -катионов в растворе, а это означает, что в растворе образуются комплексы одного состава с одной OH^- -группой. Если бы в растворе в исследованном интервале pH (3,8–4,5) кроме комплексов $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$ образовывались ком-

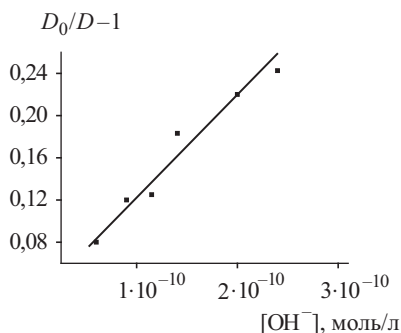


Рис. 3.37. Зависимость величины $\frac{D_0}{D} - 1$ от концентрации OH^- -ионов в растворе

плексы другого состава $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$, $\text{Sc}(\text{OH})_3^0$ и т.д.) или один комплекс, но состава $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$ или $\text{Sc}(\text{OH})_3^0$ и т.д., то в таком случае зависимость величины $\frac{D_0}{D} - 1$ от концентрации OH^- -ионов носила бы степенной характер.

Результаты опытов, представленные в табл. 3.30, показывают, что константа устойчивости первого гидроксокомплекса $\text{Sc}(\text{OH})_2^{2+}$ равна $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^9$. По выражению $K_y = K_{\Gamma}/K_w$ вычисленная первая константа гидролиза оказалась равной $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$.

С увеличением концентрации $\text{Sc}(\text{III})$ в растворе наблюдается процесс полимеризации гидролизovaných ионов $\text{Sc}(\text{OH})_n^{3-n}$.

Таблица 3.30. Изменение оптической плотности растворов $\text{Sc}(\text{III})$ с арсеназо-3 с изменением pH раствора при 22 °С (μ 0,5 ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$))

pH	$[\text{OH}^-]$	Оптическая плотность D	$\frac{D_0}{D} - 1$	$\frac{D_0}{D} - 1 / [\text{OH}^-]$
1	2	3	4	5
3,15	—	$0,66 \pm 0,01$	—	—
3,40	$6,40 \cdot 10^{-11}$	$0,66 \pm 0,01$	0,082	$1,28 \cdot 10^9$
3,70	$9,10 \cdot 10^{-11}$	$0,66 \pm 0,01$	0,118	$1,30 \cdot 10^9$
3,81	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$0,66 \pm 0,01$	0,119	$1,16 \cdot 10^9$

1	2	3	4	5
3,90	$1,28 \cdot 10^{-10}$	$0,61 \pm 0,01$	0,180	$1,40 \cdot 10^9$
4,05	$2,03 \cdot 10^{-10}$	$0,59 \pm 0,01$	0,220	$1,10 \cdot 10^9$
4,10	$2,56 \cdot 10^{-10}$	$0,58 \pm 0,01$	0,240	$0,93 \cdot 10^9$
4,20	—	$0,56 \pm 0,01$	—	—
4,40	—	$0,54 \pm 0,01$	—	—
4,50	—	$0,53 \pm 0,01$	—	—
Среднее значение $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^9$				

Из данных, представленных в табл. 3.31 и 3.32, видно, что образование полиядерных гидроксокомплексов Sc(III) наблюдается при довольно низкой концентрации скандия в растворе ($4 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Увеличение ионной силы раствора за счет введения NaClO_4 приводит к тому, что полиядерные формы Sc(III) образуются при более низком значении pH. Кроме того, сужается область концентрации Sc(III), при которой он находится в растворе в виде полиядерных гидроксокомплексов, так как происходит выпадение гидроксидных осадков. Видимо, с увеличением ионной силы раствора уменьшается устойчивость полиядерных форм скандия. С увеличением концентрации Sc(III) в растворе доля его в виде полиядерных форм уменьшается. Так, при концентрации Sc(III) $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л не обнаруживаются полиядерные формы скандия перед образованием гидроксидного осадка.

Таблица 3.31. Изменение коэффициента диализа с изменением концентрации Sc(III) и pH раствора (μ 0,1)

Концентрация Sc(III) в растворе, моль/л	pH	K_d Sc(III)	
		Время выдержки раствора	
		1 сут	2 сут
1	2	3	4
$5 \cdot 10^{-5}$	4,00	$0,96 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,02$
	5,20	$0,98 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$
	5,50	$0,98 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$
	5,60	$0,97 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,01$
	6,10	$0,92 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,01$

1	2	3	4
	7,20	$0,03 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$
	7,90	$0,11 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-4}$	5,10	$0,97 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,02$
	5,30	$0,84 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,01$
	5,80	$0,36 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$
	6,10	$0,13 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$
	6,90	Осадок гидроксида	
$5 \cdot 10^{-4}$	4,50	$0,99 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,02$
	5,00	$0,98 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,01$
	5,20	$0,92 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,02$
	5,40	$0,55 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$
	5,60	$0,17 \pm 0,01$	Осадок гидроксида
	5,80	$0,10 \pm 0,01$	
$1 \cdot 10^{-3}$	5,00	$0,76 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,02$
	5,50	$0,10 \pm 0,01$	Осадок гидроксида
	6,00	$0,02 \pm 0,02$	
$5 \cdot 10^{-3}$	4,50	$0,99 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,01$
	5,00	$0,44 \pm 0,01$	Осадок гидроксида
	5,50	$0,11 \pm 0,01$	
	6,00	$0,03 \pm 0,01$	

Таблица 3.32. Изменение коэффициента днализа с изменением концентрации Sc(III) и pH раствора (μ 0,5 ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$))

Концентрация Sc(III) в растворе, моль/л	pH	K_d Sc(III)	Sc(III) в виде поли-ядерных форм, %
1	2	3	4
$4 \cdot 10^{-5}$	5,00	$0,99 \pm 0,02$	1
	5,30	$1,00 \pm 0,01$	0
	5,40	$0,90 \pm 0,01$	10
	5,45	$0,90 \pm 0,02$	10
	5,50	$0,69 \pm 0,02$	31
	5,75	$0,50 \pm 0,02$	50

1	2	3	4
$1 \cdot 10^{-4}$	3,00	$0,98 \pm 0,02$	2
	3,50	$0,99 \pm 0,02$	1
	4,00	$1,00 \pm 0,02$	0
	4,50	$0,98 \pm 0,02$	2
	4,75	$0,99 \pm 0,02$	1
	4,95	$0,95 \pm 0,02$	5
	5,00	$0,97 \pm 0,02$	3
	5,30	$0,89 \pm 0,02$	11
	5,45	$0,88 \pm 0,02$	12
	5,55	$0,66 \pm 0,03$	34
	5,70	$0,55 \pm 0,03$	45
	5,85	$0,53 \pm 0,03$	47
	5,90	$0,50 \pm 0,02$	50
	6,00	Осадок гидроксида	
$5 \cdot 10^{-4}$	4,50	$1,00 \pm 0,01$	0
	4,90	$1,00 \pm 0,01$	0
	5,20	$0,88 \pm 0,02$	12
	5,30	$0,65 \pm 0,02$	35
	5,50	Осадок гидроксида	
$1 \cdot 10^{-3}$	3,95	$1,00 \pm 0,01$	0
	4,40	$0,98 \pm 0,01$	2
	4,60	$1,00 \pm 0,01$	0
	5,00	Осадок гидроксида	
$1 \cdot 10^{-2}$	2,00	$1,02 \pm 0,01$	0
	4,30	$1,00 \pm 0,01$	0
	4,50	$0,98 \pm 0,01$	2
	4,80	Осадок гидроксида	

Торий

Торий (Th) – химический элемент, являющийся первым членом группы актинидов периодической системы Д.И. Менделеева. Природный торий состоит из одного изотопа Th^{232} , период полураспада которого составляет $1,39 \cdot 10^{10}$ лет. Кроме

того, известен ряд изотопов тория, полученных искусственным путем. Конфигурация внешних электронных оболочек тория $6d^27s^2$ указывает на то, что максимальная степень окисления тория +4. Наличие в водных растворах гидратированных катионов $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ доказано различными физико-химическими методами в ряде работ.

Исследовано состояние $\text{Th}(\text{IV})$ при его концентрации в растворе $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в интервале pH 1,0–10,0. Исходный раствор тория готовили растворением перекристаллизованной соли $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в 0,5 моль/л HClO_4 . Концентрацию тория в исходном растворе определяли весовым и объемным методами, и она составляла 0,1 моль/л. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора тория 0,1 моль/л HNO_3 с последующей нейтрализацией NH_4OH до получения заданного значения pH раствора. Концентрацию H^+ -ионов в растворе измеряли с помощью стеклянного электрода (точность измерения $\pm 0,02$ pH). Содержание тория в рабочих растворах определяли спектрофотометрически с применением органического реагента арсеназо-3 на спектрофотометре Specord UV VIS.

Из рис. 3.38 видно, что при определенном соотношении арсеназо-3/ $\text{Th}(\text{IV})$ (3:1) оптическая плотность раствора становится постоянной. В опытах использовали трехкратный избыток красителя по отношению к торию. На рис. 3.39 показано, что при различных концентрациях H^+ -ионов соблюдается за-

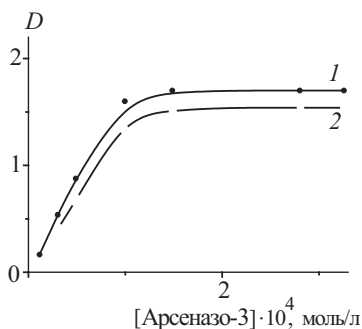


Рис. 3.38. Зависимость оптической плотности растворов $\text{Th}(\text{IV})$ от концентрации арсеназо-3 ($[\text{Th}(\text{IV})] 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л):
1 – pH 1,0; 2 – pH 3,0

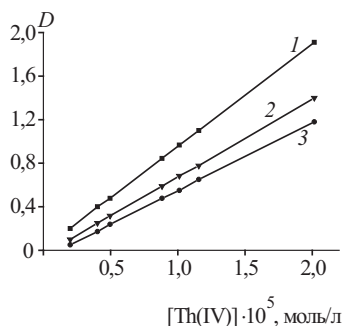


Рис. 3.39. Зависимость оптической плотности растворов $\text{Th}(\text{IV})$ от его концентрации:
1 – 0,5 моль/л HNO_3 ; 2 – pH 1,0;
3 – pH 2,0

кон Ламберта – Бера в исследованном интервале концентраций тория в растворе.

Определение содержания Th(IV) в растворах с $\text{pH} > 1,0$ производилось после подкисления растворов до $\text{pH} 1,0$ и времени выдержки при данном pH 48 ч:

pH	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0	5,0	5,5	6,0
D	0,72	0,71	0,68	0,72	0,73	0,75	0,72	0,72

Из данных видно, что оптическая плотность растворов Th(IV) с $\text{pH} > 2$, подкисленных до $\text{pH} 1,0$ и выдержанных в течение 1–3 мин, равна оптической плотности растворов Th(IV) при $\text{pH} 1,0$. Это означает, что гидролизованые формы $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$, образующиеся при $\text{pH} > 3,0$, при подкислении быстро разрушаются и возможно аналитическое определение концентрации Th(IV) в растворе.

Состояние тория в растворе при концентрации Th(IV) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в интервале $\text{pH} 1,0$ – $10,0$ исследовалось с применением диализа, центрифугирования, адсорбции на стекле, ионного обмена по методике. Предварительными опытами было установлено, что в растворе 0,1 моль/л HNO_3 и при концентрации тория $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л равновесие при диализе устанавливается за 7 сут. Опыты по центрифугированию проводили на лабораторной центрифуге ЦУМ-1 при скорости вращения 8000 об/мин^{-1} в течение 40 мин. Опыты по адсорбции Th(IV) на поверхности стекла проводили по методике в таком варианте, который позволяет исследовать первичный акт распределения Th(IV) между раствором, поверхностью стекла и посторонними частицами коллоидного размера, всегда присутствующими в незначительных количествах в растворах. Опыты по ионному обмену проводили с использованием катионита КУ-2 и анионита АВ-17 при постоянной ионной силе раствора 0,6. Предварительно было установлено, что равновесное распределение между ионитом и раствором устанавливается за 7 сут. Результаты опытов представлены на рис. 3.40 и 3.41. До $\text{pH} 4,0$ Th(IV) практически полностью проходит через целлофановый фильтр и не осаждается при центрифугировании (рис. 3.40). Это означает, что в интервале $\text{pH} 1,0$ – $4,0$ Th(IV) находится в растворе в виде мономерных форм. Опыты по ионному обмену (рис. 3.41) показывают, что в интервале $\text{pH} 1,0$ – $4,0$ наблюдается сорбция Th(IV) катионитом и практически не происходит сорбция анионитом. Поскольку опыты

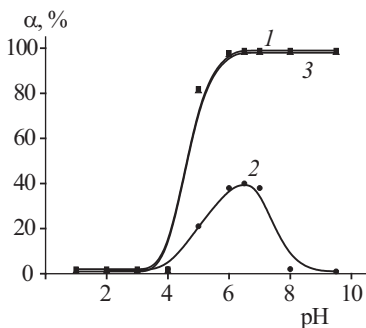


Рис. 3.40. Осаждение Th(IV) при центрифугировании (1), адсорбция на поверхности стекла (2), диализ через целлофановую мембрану (3); $[\text{Th(IV)}] 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л

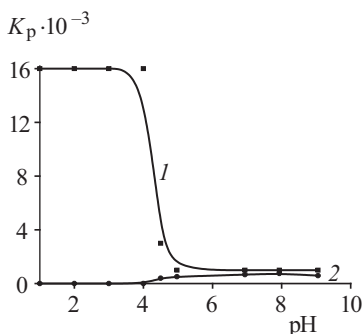


Рис. 3.41. Сорбция Th(IV) катионитом КУ-2 (1) и анионитом АВ-17 (2)

по сорбции Th(IV) проводились из растворов с постоянной ионной силой μ 0,6 и при этом наблюдалось постоянство коэффициента сорбции, то в работе был сделан вывод, что в указанном интервале pH (1,0–4,0) Th(IV) находится в растворе преимущественно в одной форме и именно в виде гидратированных катионов $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$. Начиная с $\text{pH} > 4,0$ и до изученного значения pH 10,0, Th(IV) задерживается целлофановым фильтром и осаждается при центрифугировании, т.е. проявляет коллоидные свойства (см. рис. 3.40).

Из представленных данных видно, что pH начала образования коллоидов тория в растворе соответствует pH начала значительной адсорбции Th(IV) на поверхности стекла. Поскольку адсорбция Th(IV) значительна на поверхности стекла, то это означает, что она столь же значительна и на поверхности посторонних частиц коллоидного размера в растворе, т.е. Th(IV) в интервале pH 4,0–10,0 проявляет коллоидные свойства за счет образования псевдоколлоидов в растворе. При исследованной концентрации Th(IV) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в растворе возможно протекание процесса полимеризации и образования полиядерных частиц различной степени дисперсности, но возможность образования частиц не реализуется из-за кинетических особенностей двух конкурирующих процессов – полимеризации и адсорбции. Например, при pH 5,0 в результате гидролиза Th^{4+} -катионов образуются моноядерные ги-

дроксокомплексы $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$, которые способны и к процессу полимеризации, и к адсорбции на поверхности посторонних частиц коллоидного размера.

Кинетически процессы полимеризации гидролизированных форм металл-ионов в растворах проходят, как правило, за значительный промежуток времени. В то же время процессы адсорбции металл-ионов происходят за время, исчисляемое минутами. Это означает, что при pH 5,0 гидролизированные формы тория не успевают соединиться друг с другом, поскольку в первую очередь адсорбируются на поверхности посторонних частиц коллоидного размера в растворе. Такое рассуждение подтверждается и опытами по центрифугированию в зависимости от времени выдержки растворов $\text{Th}(\text{IV})$ (табл. 3.33).

Таблица 3.33. Осаждение $\text{Th}(\text{IV})$ при центрифугировании в зависимости от времени выдержки растворов ($[\text{Th}(\text{IV})] \cdot 10^{-5}$ моль/л)

pH	Th(IV), %	
	Время выдержки	
	1 ч	24 ч
8,2	97	97
8,4	96	97
9,5	97	96

Действительно, уже через 1 ч выдержки растворов наблюдается практически полное осаждение $\text{Th}(\text{IV})$ при центрифугировании. А ведь при центрифугировании с использованием лабораторной центрифуги со скоростью вращения 8000 об/мин^{-1} могут осаждаться лишь крупнодисперсные коллоиды размером более 30–40 нм. При такой сравнительно низкой концентрации $\text{Th}(\text{IV})$ ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и за такой короткий промежуток времени (1 ч) маловероятно образование не только частиц коллоидного размера, но, видимо, и простейших двуйдерных комплексов $\text{Th}_2(\text{OH})_x^{z+}$. Следовательно, коллоиды тория в растворе образованы, возможно, за счет адсорбции на посторонних частицах коллоидного размера именно моноядерных гидроксокомплексов $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$. Наблюдаемое уменьшение величины адсорбции $\text{Th}(\text{IV})$ на поверхности стекла при $\text{pH} > 6,0$ связано с кинетическими особенностями процесса адсорбции гидролизированных форм тория, приводящими к неравномерному его распределению между поверхностью стек-

ла и поверхностью посторонних частиц коллоидного размера в растворе.

В ряде работ показано, что в растворе при $\text{pH} > 3$ происходит гидролиз Th^{4+} -катионов с образованием моноядерных гидроксокомплексов $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$ (табл. 3.34).

Таблица 3.34. Состав моноядерных гидроксокомплексов и константы гидролиза, полученные различными методами

Комплекс	Концентрация тория, моль/л	Среда	$T, ^\circ\text{C}$	Метод исследования	$pK_{\text{г}}$
$\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ $\text{Th}(\text{OH})_4^0$	$5 \cdot 10^{-7}$	0,5 моль/л NaClO_4	25	Ионный обмен	2,36 3,20 3,38 3,55
$\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$	1,0 моль/л NaClO_4	25	Потенциометрическое титрование	4,30 3,52
$\text{Th}(\text{OH})^{3+}$	$2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$	0,5 моль/л NaClO_4	20	Ионный обмен, спектрофотометрия	4,36
$\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ $\text{Th}(\text{OH})_4^0$	—	0,1 моль/л NaClO_4	20	Растворимость $\text{Th}(\text{OH})_4$	4,88 5,43 5,80 6,18
$\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$ – $1,2 \cdot 10^{-5}$	—	25	Кинетический	4,27 4,02
$\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ $\text{Th}(\text{OH})_4^0$	$6 \cdot 10^{-3}$	0,1 моль/л NaNO_3	20	Потенциометрическое титрование	4,36 4,76 4,36 3,96
$\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,05 моль/л $\text{NaCl}, \text{NaClO}_4$	25	Потенциометрическое титрование	3,15 3,41
$\text{Th}(\text{OH})^{3+}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$ – $1,96 \cdot 10^{-4}$	0,1 моль/л HNO_3	25	Потенциометрическое титрование	2,98

Численные значения констант гидролиза Th^{4+} -катионов, характеризующие образование гидроксокомплексов $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$, значительно отличаются друг от друга. Такое различие, по нашему мнению, можно объяснить произвольным отнесением

измеряемого свойства Th(IV) к определенному гидролитическому равновесию в растворе. Например, на основании данных по растворимости $\text{Th}(\text{OH})_4$ при различных значениях pH ряд авторов приходят к выводу об образовании в растворе последовательного ряда гидроксокомплексов тория $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{Th}(\text{OH})_4^0$ и вычисляют константы их образования. Существенным недостатком такого подхода является предположение о том, что растворенная часть тория находится в термодинамическом равновесии с гидроксидным осадком. В то же время ряд авторов считают, что подобные системы неравновесны и к ним не может быть применен закон действия масс.

Еще одно допущение заключается в том, что с изменением pH раствора изменяется лишь растворимость, но не изменяется состав гидроксидного осадка. Однако многими исследователями установлено, что состав гидроксидного осадка зависит от состава раствора и в первую очередь от pH раствора.

При использовании ряда физико-химических методов (ионный обмен, диализ, спектрофотометрия) исследован гидролиз Th^{4+} -катионов с образованием мооядерных гидроксокомплексов $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ в растворе. Было показано, что при концентрации Th(IV) $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л в растворе в интервале pH 1,0–4,0 не наблюдается адсорбции тория на поверхности стекла и на посторонних частицах коллоидного размера в растворах. Опытами по диализу установлено, что при данных условиях не происходит образования полиядерных гидроксокомплексов тория в растворе. Результаты опытов по диализу и адсорбции Th(IV) на поверхности стекла означают, что гидролиз Th^{4+} -катионов с образованием только мооядерных гидроксокомплексов в растворе можно исследовать при концентрации тория $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в интервале pH 1,0–4,0.

Сорбция тория катионитом исследовалась в двух вариантах. В одном варианте опыты ставились при постоянной ионной силе раствора μ 0,6 (HNO_3 – NaNO_3). В другом варианте изучалось изменение сорбции тория катионитом в зависимости от концентрации Na^+ -ионов при постоянной концентрации H^+ -ионов в растворе. Величины оптической плотности и коэффициентов сорбции рассчитывали как средний результат 5–6 параллельных измерений. Расчет погрешности при определении констант гидролиза был выполнен при доверительной вероятности 0,95.

В интервале pH 1,0–3,0 не наблюдается изменения оптической плотности раствора и коэффициента сорбции тория катионитом (рис. 3.42). Это означает, что в интервале pH 1,0–3,0 не происходит изменения формы нахождения Th(IV) в растворе. В то же время данные по сорбции Th(IV) катионитом показывают, что зависимость $\lg K_p$ от $\lg C_{Na^+}$ выражается прямой линией с тангенсом угла наклона около 4 ($\lg \alpha = 3,8 \pm 0,4$). Это означает, что сорбция Th(IV) происходит так, что на один сорбированный ион тория в раствор выделяются четыре Na^+ -катиона, т.е. в интервале pH 1,0–3,0 Th(IV) находится в растворе в виде гидратированных катионов с зарядом +4 $Th(H_2O)_n^{4+}$ (рис. 3.43).

Уменьшение оптической плотности растворов тория (см. рис. 3.42) наблюдается, начиная с pH > 3,0, что связано

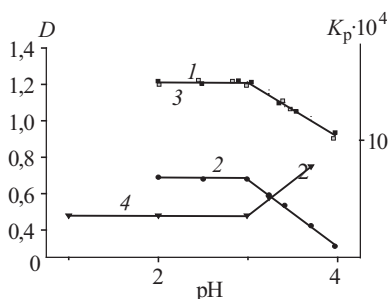


Рис. 3.42. Изучение оптической плотности растворов Th(IV) в нитратной (1, 2) и перхлоратной (3) средах и сорбция Th(IV) катионитом КУ-2 при постоянной ионной силе раствора (4) при исследовании:

1, 3 – с арсеназо-3, $[Th(IV)] 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
2 – с торон-1, $[Th(IV)] 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 4 – с торон-1, $[Th(IV)] 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

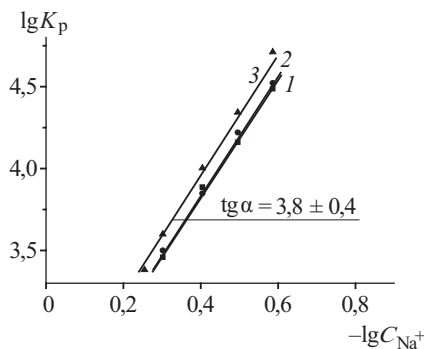


Рис. 3.43. Сорбция Th(IV) катионитом КУ-2 из растворов с переменной ионной силой при $[Th(IV)] 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л:

1 – pH 1,0; 2 – pH 2,0; 3 – pH 3,0

с уменьшением эффективной концентрации Th^{4+} -катионов в растворе в результате их гидролиза с образованием моноядерных гидроксокомплексов. При допущении, что с органическим реагентом взаимодействуют только Th^{4+} -катионы, была определена константа устойчивости гидроксокомплекса $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ по методу Шуберта. При указанном допущении выражение для расчета констант устойчивости имеет вид (3.2).

Вычисленная по уравнению константа устойчивости этого комплекса равна $(5,3 \pm 1,8) \cdot 10^9$. Из уравнения $K_y = K_r/K_w$, где K_y – константа устойчивости комплекса; K_r – константа гидролиза катиона; K_w – ионное произведение воды, была рассчитана величина K_r , которая оказалась равной $(3,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$. На рис. 3.42 представлены экспериментальные данные по изменению оптической плотности растворов тория с органическим реагентом торон-1 в зависимости от pH раствора. Как и в случае с арсеназо-3, начиная с $\text{pH} > 3,0$, наблюдается уменьшение оптической плотности растворов тория. Результаты этих опытов были обработаны также по методу Шуберта. Вычисленная константа устойчивости комплекса ThOH^{3+} равна $(7,7 \pm 1,8) \cdot 10^9$ ($K_r = (5,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$). Оказывается, что различия в численных значениях K_y , определенных из спектрофотометрических данных с применением различных органических реагентов, не выходят за пределы случайных ошибок. В качестве среднего значения K_y гидроксокомплекса ThOH^{3+} можно считать $K_{y(\text{cp})} = (6,5 \pm 1,8) \cdot 10^9$ ($K_{r(\text{cp})} = (4,4 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$). На рис. 3.43 показано, что константа устойчивости гидроксокомплекса ThOH^{3+} , вычисленная в среде HClO_4 , оказалась в пределах погрешности опытов равной константе устойчивости в среде $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3$, т.е. можно считать, что NO_3^- -ионы не влияют на комплексообразование тория с гидроксил-ионами.

В интервале pH 3,0–4,0 величина $\frac{D_0}{D} - 1$ прямо пропорциональна концентрации OH^- -ионов в растворе (рис. 3.44). Это означает, что в данном интервале pH образуется один комплекс, и в его состав входит только одна OH^- -группа, т.е. образуется комплекс $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$. Вычисленная по методу Шуберта константа устойчивости этого комплекса равна $(5,3 \pm 1,8) \cdot 10^9$ (уравнение (3.2)).

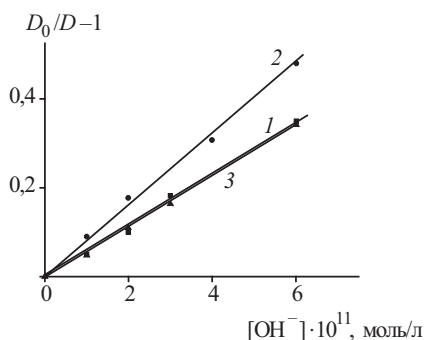


Рис. 3.44. Зависимость величины $\frac{D_0}{D} - 1$ от концентрации OH^- -ионов в нитратной (1, 2) и перхлоратной (3) средах. Реагенты: арсеназо-3 (1, 3); торон-1 (2)

Ряд опубликованных работ позволяет критически рассмотреть результаты, где приводятся численные значения четырех ступенчатых констант гидролиза, характеризующих условия образования в растворе комплексов $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{Th}(\text{OH})_4^0$. На основании констант гидролиза на рис. 3.45 представлено, как эти формы комплексов распределяются в зависимости от pH раствора: комплексы $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ и $\text{Th}(\text{OH})_4^0$ могут реализоваться в растворе, начиная с $\text{pH} > 4,0$. Однако полученные данные показывают, что с этого значения

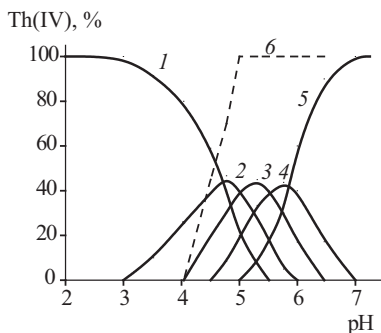


Рис. 3.45. Распределение гидроксокомплексов $\text{Th}(\text{IV})$ в зависимости от pH раствора (1 – Th^{4+} ; 2 – $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$; 3 – $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$; 4 – $\text{Th}(\text{OH})_3^+$; 5 – $\text{Th}(\text{OH})_4^0$) и задерживание тория при диализе через целлофановую мембрану (6); $[\text{Th}(\text{IV})] 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л

pH Th(IV) переходит в неионное состояние в растворе. Следовательно, вычисленные в работах константы гидролиза не отражают реальных равновесий в растворах.

При изучении равновесий с образованием полиядерных гидроксокомплексов Th(IV) в растворах большинство авторов приходят к выводу, что на первой стадии полимеризации в растворе образуются димеры $\text{Th}_2(\text{OH})_n^{z+}$. Основное количество экспериментального материала, на основании которого делаются выводы об образовании полиядерных гидроксокомплексов, получено методом потенциометрического титрования. Однако нам представляется, что для определения состава полиядерных гидроксокомплексов в растворе необходима комбинация нескольких методов.

Из рис. 3.46 и данных, представленных в табл. 3.35, следует, что процесс гидролитической полимеризации Th^{4+} -катионов в растворе определяется как концентрацией тория, так и концентрацией H^+ -ионов в растворе.

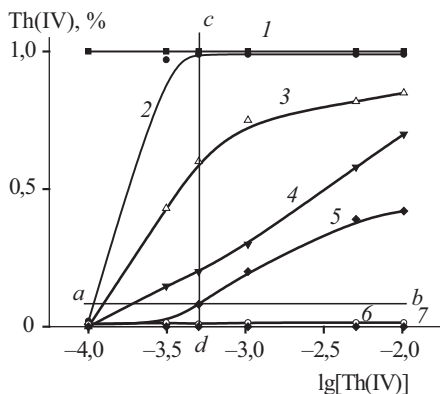


Рис. 3.46. Доля полиядерных форм Th(IV) в растворе по данным диализа:

1 – pH 4,5; 2 – pH 4,2; 3 – pH 4,0; 4 – pH 3,9; 5 – pH 3,8; 6 – pH 3,5; 7 – pH 3,0

При pH < 3,8 в растворах в интервале концентраций Th(IV) $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л доля его полиядерных гидроксокомплексов невелика, а торий находится в растворе преимущественно в виде моноядерных гидроксокомплексов и гидратированных катионов (рис. 3.47).

Таблица 3.35. Доля Th(IV), находящегося в растворе в виде полиядерных комплексов, по данным диализа и спектрофотометрии

Концентрация Th(IV), моль/л	pH					
	3,8		3,9		4,0	
	Диализ	Спектрофотометрия	Диализ	Спектрофотометрия	Диализ	Спектрофотометрия
$1 \cdot 10^{-4}$	0,02 + 0,02	0,01 + 0,01	0,01 + 0,02	0,01 + 0,01	0,01 + 0,02	0,01 + 0,01
$5 \cdot 10^{-4}$	0,14 + 0,04	0,12 + 0,03	0,20 + 0,05	0,10 + 0,05	0,63 + 0,09	0,24 + 0,06
$1 \cdot 10^{-3}$	0,18 + 0,05	0,16 + 0,05	0,34 + 0,08	0,18 + 0,07	0,69 + 0,10	0,36 + 0,10
$5 \cdot 10^{-3}$	0,36 + 0,09	0,29 + 0,05	0,55 + 0,07	0,34 + 0,09	0,75 + 0,15	0,60 + 0,10
$1 \cdot 10^{-2}$	0,42 + 0,10	0,45 + 0,05	0,64 + 0,10	0,49 + 0,07	0,80 + 0,09	0,67 + 0,09

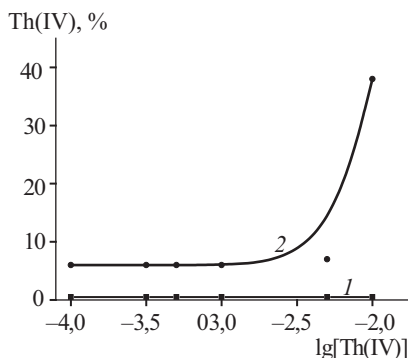


Рис. 3.47. Осаждение Th(IV) при центрифугировании:
1 – pH 3,0; 3,5; 3,8; 4,0; 2 – pH 4,5

Для определения количества атомов тория, входящих в состав полиядерных гидроксокомплексов, был использован метод спектрофотометрии с применением реагента арсеназо-3. С учетом взаимосвязи оптической плотности растворов с изменением дисперсного состояния тория в растворе определена степень ядерности его полиядерных комплексов по уравнению $\lg(D_0 - D) = p \lg [\text{Th}^{4+}] + \text{const}$, где D_0 , D – оптическая плотность раствора в отсутствие и в присутствии полиядерных комплексов; p – степень ядерности комплексов в растворе; $[\text{Th}^{4+}]$ – концентрация гидратированных катионов в растворе.

При pH 3,8; 3,9; 4,0 зависимость $\lg(D_0 - D) = p \lg [\text{Th}^{4+}]$ линейна с тангенсом угла наклона, близким к 2 (рис. 3.48). Это означает, что в растворе с pH 3,8–4,0 в интервале концентраций Th(IV) $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л в растворе образуются би-ядерные комплексы $\text{Th}_2(\text{OH})_q$.

Следовательно, по мере увеличения pH раствора увеличивается и количество полиядерных гидроксокомплексов тория при его фиксированной концентрации (см. рис. 3.46, линия $c-d$). При этом чем меньше концентрация H^+ -ионов в растворе, тем с более низких концентраций тория происходит образование полиядерных комплексов. Все это свидетельствует в пользу того, что для протекания в растворе процесса гидролитической полимеризации тория необходимо образование определенного количества моноядерных гидроксокомплексов $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$.

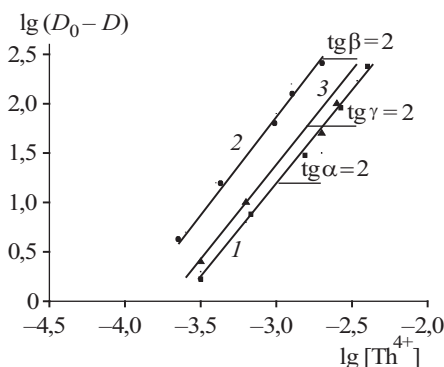


Рис. 3.48. Определение степени ядерности полиядерных комплексов Th(IV) в растворе:

1 – pH 3,8; 2 – pH 3,9; 3 – pH 4,0

Действительно, при pH 3,0, где торий находится в растворе в виде гидратированных катионов $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})^{4+}$, во всех исследованных концентрациях $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л не наблюдается образования полиядерных гидроксокомплексов тория в растворе. При pH 4,0 и концентрации тория $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, где доля гидролизированных форм тория велика, значительна и доля полиядерных гидроксокомплексов тория в растворе.

Для того чтобы ответить на вопрос, какие моноядерные гидроксокомплексы участвуют в образовании гидролитических полимеров тория в растворе, рассмотрим результаты, приведенные в табл. 3.36, где указаны пороговые концентрации тория, начиная с которых происходит образование полиядерных гидроксокомплексов в растворе. В данном случае образуется 10% полиядерных форм от общего содержания тория (см. рис. 3.46, линия $a-b$). Там же приведены соответствующие пороговые концентрации моноядерных $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ -комплексов. Из приведенных данных следует, что пороговая концентрация комплексов $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ в растворе, с которой начинается полимеризация Th(IV), должна быть не ниже $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, поскольку при pH 3,5 и максимальной исследованной концентрации тория $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л не образуются полимеры, а при этих условиях концентрация ThOH^{3+} -катионов составляет $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Однако из данных табл. 3.36 следует, что по мере увеличения pH раствора снижается и пороговая концентрация комплексов $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ в растворе, с которой начинается образование полимеров тория.

Таблица 3.36. Доля моноядерных гидроксокомплексов тория в растворе и концентрация Th(IV) в растворе, при которой образуется 10% полиядерных гидроксокомплексов (пороговая концентрация)

pH	Пороговая концентрация Th(IV), моль/л	Пороговая концентрация моноядерных комплексов тория ThOH^{3+} , моль/л
3,5	$> 1 \cdot 10^{-2}$	$> 0,13 \cdot 10^{-2}$
3,8	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
3,9	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$
4,0	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$

Следовательно, в образовании гидролитических полимеров тория в растворах принимают участие другие, более насыщенные по OH^- -ионам комплексы – $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{Th}(\text{OH})_4$, пороговая концентрация полимеризации которых меньше, чем комплексов $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$. Поэтому в результате накопления комплексов по мере увеличения pH раствора и происходит наблюдаемое уменьшение пороговой концентрации полимеризации Th(IV) в растворе. Вероятно, это связано с тем, что в результате взаимодействия таких насыщенных по OH^- -ионам комплексов тория возрастает устойчивость образующихся гидролитических полимеров тория. Увеличение количеств OH^- -ионов в составе моноядерных гидроксокомплексов тория, в свою очередь, должно способствовать образованию более устойчивых полиядерных гидроксокомплексов, поскольку уменьшается кулоновское отталкивание положительно заряженных катионов, связанных между собой в один комплекс.

При $\text{pH} > 4,2$ в растворах торий при всех исследованных концентрациях находится в виде неионных форм. При этом торий как задерживается целлофановой мембраной, так и осаждается при центрифугировании, что указывает на образование частиц коллоидного размера тория в растворах.

Таким образом, в растворах в среде Cl^- -анионов возможно образование моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов тория, частиц коллоидного размера. Условия нахождения каждой формы определяются как концентрацией Th(IV), так и концентрацией H^+ -ионов в растворе (см. рис. 3.46, 3.47).

Полученные в настоящей работе и ранее данные позволяют сравнить влияние Cl^- -, NO_3^- -, ClO_4^- -анионов на процесс гидролитической полимеризации тория в растворах (табл. 3.37). Оказывается, что процесс образования полиядерных гидрок-

сокомплексов Th(IV) в этих средах протекает одинаково, причем во всех средах образуются биядерные комплексы $\text{Th}_2(\text{OH})_q$.

Таблица 3.37. Диализ Th(IV) в растворах $\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{HClO}_4 - \text{NH}_4\text{ClO}_4$ (μ 0,1)

Концентрация Th(IV), моль/л	Коэффициент диализа K_d					
	pH 4,0			pH 4,5		
	Cl^-	NO_3^-	ClO_4^-	Cl^-	NO_3^-	ClO_4^-
$1 \cdot 10^{-4}$	0,96	0,95	1,0	0,01	0,03	0,02
$5 \cdot 10^{-4}$	0,23	0,38	0,44	0,01	0,02	0,01
$1 \cdot 10^{-3}$	0,18	0,24	0,20	0,02	0,02	0,01
$5 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,19	0,18	0,01	0,01	0,01
$1 \cdot 10^{-2}$	0,11	0,08	0,12	0,01	0,01	0,01

Такой результат связан с тем, что Th^{4+} -катионы не образуют достаточно устойчивых комплексов с вышеуказанными анионами в водных растворах и введение этих анионов в раствор существенно не изменяет соотношение моноядерных гидроксокомплексов. Вместе с тем при нахождении в растворе Th^{4+} -катионов и анионов ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота), образующих устойчивые с катионами тория комплексы, торий утрачивает способность к образованию полиядерных гидроксокомплексов в растворе (табл. 3.38). Такой результат можно объяснить тем, что анионы ЭДТА вытесняют OH^- -ионы из координационной сферы Th^{4+} -катионов, и они утрачивают способность к полимеризации с образованием полиядерных гидроксокомплексов тория в растворе.

Таблица 3.38. Диализ Th(IV) в растворах $\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$ в присутствии анионов ЭДТА (μ 0,1)

Концентрация Th(IV), моль/л	Концентрация ЭДТА, моль/л	pH	Коэффициент диализа K_d	
			в присутствии ЭДТА	в отсутствие ЭДТА
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	3,9	1,00	0,67
		4,0	0,96	0,23
		4,2	0,96	0,03
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	3,8	0,99	0,70
		4,0	1,00	0,18
		4,2	0,95	0,04
		4,5	0,95	0,02

Уран

Природный уран (U) состоит из смеси трех изотопов U^{238} , U^{235} , U^{234} с относительным их содержанием 99,28; 0,71; 0,006% соответственно. В настоящее время известно 26 природных и искусственно полученных изотопов урана (от U^{217} до U^{242}). Наибольшее значение и применение имеют изотопы U^{238} и U^{235} , которые служат важнейшим источником получения атомной энергии.

В периодической системе элементов Д.И. Менделеева уран находится в ряду актинидов. Наиболее вероятной считается электронная конфигурация $5f^3 6d^1 7s^2$. Энергетические уровни $5f 6d 7s$ близки друг к другу, что обуславливает проявление ураном различных валентных состояний (от двух до семи).

В растворах реализованы состояния окисления урана +3, +4, +5, +6. Исследование свойств ионов урана в растворах составляет один из самых сложных и интересных разделов химии этого элемента. Окислительные состояния урана в растворе и условия перехода из одной валентности в другую изучены довольно подробно. Устойчивость валентных состояний урана в растворе характеризуется рядом $U(VI) > U(IV) > U(III) > U(V)$.

Стабилизация высокого положительного заряда урана в случаях $U(VI)$ и $U(V)$ происходит за счет образования ионов уранила UO_2^{2+} и ураноида UO_2^+ . Существование формы UO_2^{2+} не только в твердых соединениях, но и в растворах в настоящее время можно считать определенно установленным, исходя из данных различных экспериментальных исследований. Вывод о существовании $U(V)$ в форме UO_2^+ делается на основании факта обратимости окислительно-восстановительной пары $U(V)/U(VI)$, свидетельствующей об одинаковом содержании кислорода в ионах пяти- и шестивалентного урана.

Ионы урана подвергаются значительному гидролизу и весьма склонны к комплексообразованию с самыми различными лигандами: $UO_2^+ < U^{3+} < UO_2^{2+} < U^{4+}$.

Состояние микроколичеств ($4,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л) $U(VI)$ в растворах в широком интервале pH (1,0–12,0) исследовано с помощью целого ряда методов: ультрафильтрации через целлофановую мембрану, миграции в электрическом поле, центрифугирования, адсорбции и десорбции с поверхности стекла. Как видно из данных по ультрафильтрации и центрифугированию (рис. 3.49), в интервале pH 1,0–5,0 $U(VI)$ полностью проходит через целлофановый фильтр и не осаждается при

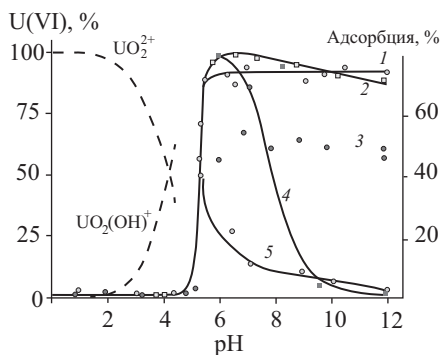


Рис. 3.49. Состояние микроколичеств урана ($[U(VI)] 4 \cdot 10^{-7}$ моль/л) в растворах:

1 – при центрифугировании; 2 – при ультрафильтрации через целлофановый фильтр в отсутствие CO_2 ; 3 – при адсорбции $U(VI)$ на поверхности стекла; 4 – при ультрафильтрации через целлофановый фильтр в присутствии CO_2 в растворе; 5 – при десорбции с поверхности стекла; штриховые линии – распределение $U(VI)$ по формам комплексов

центрифугировании. Отсюда можно сделать вывод, что в указанном интервале pH $U(VI)$ находится в растворе в виде мономерных форм. На это указывают и опыты по миграции $U(VI)$ в электрическом поле (табл. 3.39): в интервале pH 1,0–5,0 уран перемещается в основном к катоду, т.е. находится в растворе преимущественно в виде положительно заряженных катионных форм.

Таблица 3.39. Миграция $U(VI)$ в электрическом поле

pH	К катоду, %	К аноду, %	pH	К катоду, %	К аноду, %
1,1	98	2	7,0	50	50
2,4	97	3	8,1	50	50
3,8	99	1	8,8	21	79
5,0	86	14	10,1	11	89
6,2	78	22	11,1	28	72

Начиная с pH 5,0 и до исследованного pH 12,0, $U(VI)$ практически полностью задерживается целлофановым фильтром и осаждается при центрифугировании. Этот факт указывает на то, что в интервале pH 5,0–12,0 $U(VI)$ находится в растворе в коллоидном состоянии. При наличии в растворе CO_3^{2-} -ионов область коллоидного состояния $U(VI)$ ограничивается интер-

валом pH 5,0–8,0 (см. рис. 3.49), поскольку в данном случае при pH > 8,0 в растворе образуются растворимые карбонатные комплексы урана. Параллельное изучение при этих условиях адсорбции U(VI) на стекле показывает, что область максимальной адсорбции совпадает с областью проявления им коллоидных свойств. Как отмечалось выше, этот факт свидетельствует о том, что проявление U(VI) коллоидных свойств при указанных условиях связано с образованием псевдоколлоидов U(VI) в растворе. На это же указывают и данные табл. 3.39, где видно, что при pH > 5,0 уран перемещается преимущественно к аноду. Это означает, что положительно заряженные формы урана адсорбируются на коллоидных загрязнениях отрицательного заряда и U(VI) начинает вести себя, как коллоидные частицы отрицательного заряда.

Опыты по десорбции с поверхности стекла показывают (см. рис. 3.49, кривая 5), что U(VI) адсорбируется на стекле необратимо, что, в свою очередь, может свидетельствовать об устойчивом псевдоколлоидном состоянии микроколичеств U(VI) в растворе в интервале pH 5,0–12,0.

Псевдоколлоидное состояние радионуклида в растворе может быть обусловлено адсорбцией его либо моноядерных, либо полиядерных гидролизovaných форм на посторонних частицах коллоидного размера. Расчет процентного содержания гидролизovaných форм U(VI) при различных концентрациях, проведенный на основании констант гидролиза уранилионов, показывает, что при исследованной концентрации ($4,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л) образование сложных полимерных частиц во всем исследованном интервале pH маловероятно, так как даже образование димера в заметном процентном отношении должно наблюдаться лишь при концентрации урана в растворе $> 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (табл. 3.40). На этом основании можно сделать вывод о том, что псевдоколлоидное состояние U(VI) связано с адсорбцией на коллоидных загрязнениях именно мономерных гидролизovaných форм урана.

Таблица 3.40. Содержание $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ в растворе

Концентрация U(VI), моль/л	pH 5,0, %	pH 6,0, %
$1 \cdot 10^{-3}$	35	48
$1 \cdot 10^{-4}$	20	31
$1 \cdot 10^{-5}$	8	14
$1 \cdot 10^{-6}$	5	7

Известно значительное количество работ, посвященных изучению гидролитических свойств UO_2^{2+} -катионов в водных растворах. Однако до настоящего времени нет единого мнения о механизме гидролиза и составе образующихся гидроксокомплексов U(VI) в растворах. Одни авторы считают, что при гидролизе уранил-ионов вначале образуются моноядерные гидроксокомплексы UO_2OH^+ , а дальнейший гидролиз приводит к образованию сложных частиц с большой молекулярной массой, достигающих размеров коллоидных частиц. Другие авторы приходят к выводу, что образование моноядерных гидроксокомплексов U(VI) в растворе не происходит, а гидролиз уранил-ионов приводит к образованию сложных полиядерных гидроксокомплексов различного состава.

Необходимо отметить, что полученные разными авторами данные нельзя противопоставлять друг другу, скорее они отражают реальную сложность процесса гидролиза, когда изменение условий в растворе (изменение концентрации металл-ионов, pH, состава среды) приводит к изменению и состава продуктов гидролиза. В то же время, на наш взгляд, указанные работы не свободны от существенных недостатков. Известно, например, что UO_2^{2+} -катионы образуют очень прочные комплексы с кислородсодержащими ионами, в частности с CO_3^{2-} -ионами. Несмотря на это, в ряде работ не приводится никаких указаний на то, что в ходе исследования были приняты меры предосторожности от попадания CO_2 из воздуха в растворы. Кроме того, в большинстве случаев гидролиз U(VI) исследовался в общем виде без разграничения по отдельным стадиям гидролиза с образованием моно- и полиядерных гидроксокомплексов. На наш взгляд, тесная взаимосвязь этих двух стадий обуславливает основные трудности экспериментального изучения гидролиза металл-ионов по каждой стадии в отдельности. Для того чтобы разделить эти две стадии и изучить, например, процесс образования моноядерных гидроксокомплексов, необходима достаточно низкая концентрация металл-ионов в растворе ($\leq 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Однако уменьшение концентрации металл-ионов приводит к другому ограничению: с определенного значения pH значительную роль начинает играть адсорбция их на поверхности стекла и коллоидных загрязнений раствора.

Ранее было показано, что при микроконцентрациях U(VI) ($< 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) адсорбция его на поверхности стекла и коллоидных загрязнений наблюдается при $\text{pH} > 5,0$. При более

высоких концентрациях урана в растворе, начиная с pH 5,0–6,0, образуются полиядерные гидроксокомплексы урана. Таким образом, область для исследования гидролиза U(VI) с образованием только мооядерных продуктов ограничивается интервалом pH 1,0–5,5 при концентрации урана $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Растворы урана готовили на бидистиллированной воде, предварительно прокипяченной с целью удаления CO₂. Для приготовления исходных растворов использовали соли $^{238}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и $^{233}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, растворяя их в 0,5 моль/л HNO₃. Концентрацию урана в исходном растворе определяли весовым методом, осаждая уран в виде гидроксида. Концентрация урана в рабочих растворах составляла $(2-9) \cdot 10^{-6}$ моль/л и определялась по α -активности ^{233}U и спектрофотометрически с помощью арсеназо-3 после подкисления растворов с pH > 2,0 до pH 2,0. Для того чтобы убедиться, что таким образом мы определяем всю аналитическую концентрацию U(VI), специальными опытами было показано: при подкислении растворов с pH > 2,0 до pH 2,0 происходит полный переход гидролизованых форм урана $\text{UO}_2(\text{OH})_n^{2-n}$ в форму UO_2^{2+} -катионов за время, меньшее 1 мин.

Для исследования гидролиза UO_2^{2+} -катионов в растворах использовали методы ионного обмена и спектрофотометрии, учитывая способность U(VI) давать окрашенные комплексы с органическим реагентом арсеназо-3. Растворы выдерживали перед опытом в течение 1 ч. Доказано, что этого времени достаточно для установления равновесия в растворе. Опыты показали, что добавление органического реагента не приводит к заметному изменению величины D во времени. Следовательно, при введении в раствор органического реагента не происходит в заметной мере смещения гидролитического равновесия в сторону образования UO_2^{2+} -катионов. В исследованном интервале концентраций урана в растворе соблюдается закон Ламберта – Бера (рис. 3.50).

Изучение сорбции U(VI) катионитом в зависимости от концентрации H⁺-катионов в интервале pH 1,0–2,3 показывает, что зависимость $\lg K_p - \text{pH}$ выражается прямой линией с тангенсом угла наклона, равным ~2,0 (рис. 3.51). Этот результат означает, что сорбция U(VI) происходит так, что на один сорбированный ион U(VI) в раствор выделяются два H⁺-катиона, а это, в свою очередь, означает, что в интервале pH 1,0–2,3 U(VI) находится в растворе в виде гидратированных катионов

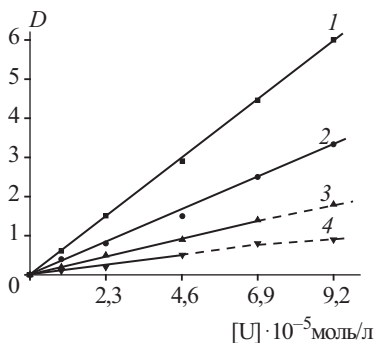


Рис. 3.50. Изменение оптической плотности растворов U(VI) с изменением его концентрации в растворе: 1 – pH 0,7; 2 – pH 1,5; 3 – pH 2,0; 4 – pH 2,3

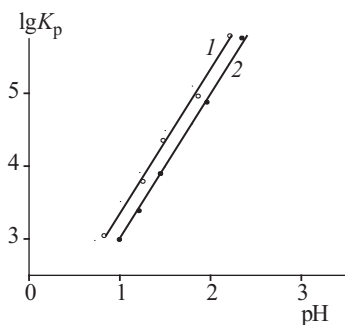


Рис. 3.51. Сорбция U(VI) катионитом КУ-2 (1) и Дауэксом-50 (2) при различных значениях pH раствора

$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$. В случае арсеназо-3 уменьшение эффективной концентрации UO_2^{2+} -катионов в растворе за счет гидролиза приводит к уменьшению значений оптической плотности раствора. При допущении, что с арсеназо-3 взаимодействуют только негидролизованые UO_2^{2+} -катионы, полученная зависимость величины D от концентрации OH^- -ионов позволила рассчитать первую константу гидролиза U(VI) по методу Шуберта в соответствии с известным выражением (3.1).

Расчеты показали, что первая константа гидролиза уранил-ионов равна $(3,7 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$ (табл. 3.41).

Таблица 3.41. Изменение оптической плотности растворов U(VI) с арсеназо-3 с изменением pH раствора при 20 °С

pH	$[\text{OH}^-]$, моль/л	D	$\frac{D_0}{D} - 1$	$\frac{D_0}{D} - 1 / [\text{OH}^-] \cdot 10^{-6}$
1	2	3	4	5
1,75	—	1,19	—	—
2,00	—	1,19	—	—
2,25	—	1,19	—	—
2,50	$2,15 \cdot 10^{-12}$	1,15	0,03	1,4
2,75	$3,82 \cdot 10^{-12}$	1,00	0,19	5,0
3,00	$6,80 \cdot 10^{-12}$	0,88	0,35	5,2

1	2	3	4	5
3,25	$1,21 \cdot 10^{-11}$	0,77	0,54	4,5
3,50	$2,15 \cdot 10^{-11}$	0,68	0,75	3,5
3,75	$3,82 \cdot 10^{-11}$	0,60	0,98	2,6
				Среднее $(3,7 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$

Полученное значение K_r выше большинства численных значений первой константы гидролиза UO_2^{2+} -катионов, имеющих в литературе. Не исключено, что одна из возможных причин этому заключается как раз в том, что большинство авторов проводили исследование гидролитических свойств UO_2^{2+} -катионов и вычисление первой константы гидролиза без доказательства наличия в растворе только моноядерных гидроксокомплексов урана. В связи с этим, приведенные в опубликованных работах константы гидролиза урана характеризуют другие, более сложные равновесия, а отсюда и получают другие численные их значения.

Сопоставление значений константы гидролиза UO_2^{2+} -катионов с константами гидролиза металл-ионов различного заряда показывает, что значение K_r для UO_2^{2+} -катионов приближается к значению K_r для трех- и даже четырехзарядных металл-ионов (табл. 3.42). Это говорит о повышенной склонности кислородсодержащих, и в частности UO_2^{2+} -катионов, к реакциям гидролиза с образованием моноядерных гидроксокомплексов в растворах.

Таблица 3.42. Значения констант гидролиза различных металл-ионов

Me^{n+}	K_r
UO_2^{2+}	$3,7 \cdot 10^{-4}$
PuO_2^{2+}	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Ca^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Zn^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Al^{3+}	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Fe^{3+}	$6,3 \cdot 10^{-3}$
Th^{4+}	$4,4 \cdot 10^{-5}$

В ряде работ приводятся термодинамические характеристики образования комплексов UO_2OH^+ . Из табл. 3.43 видно,

что изменение энтропии при гидролизе UO_2^{2+} -катионов примерно такое же, как и в случае трехзарядных катионов, и, возможно, с этим связана более сильная склонность к гидролизу UO_2^{2+} -катионов по сравнению с другими двухзарядными катионами.

Таблица 3.43. Термодинамические функции образования гидроксокомплексов в растворе

Комплекс	ΔF , ккал	ΔH , ккал	ΔS , э.е.
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	-12,6	-2,5	+30,0
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	—	-2,1	—
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	-20,0	-10,6	+32,7
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	-16,1	-6,4	+32,0

Состояние микроколичеств четырехвалентного урана было исследовано с помощью ультрафильтрации, центрифугирования и адсорбции на поверхности стекла. Показано, что при концентрации $\text{U(IV)} \ 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л область ионного состояния ограничивается значением pH 3,0 (рис. 3.52). С ростом $\text{pH} > 3,0$ U(IV) начинает проявлять коллоидные свойства – задерживаться целлофановым фильтром и осажаться при центрифугировании. С этого же значения pH U(IV) в заметных количествах адсорбируется на поверхности стекла (а следовательно, и на коллоидных загрязнениях раствора).

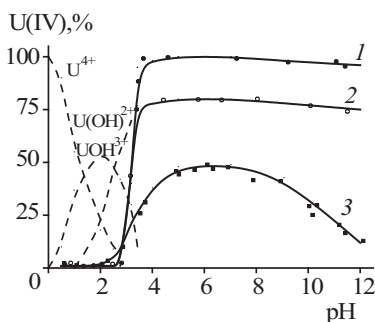


Рис. 3.52. Состояние микроколичеств урана ($[\text{U(IV)}] \ 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в растворах: 1 – при ультрафильтрации через целлофановый фильтр; 2 – при центрифугировании растворов; 3 – при адсорбции на стекле; штриховые линии – распределение U(IV) по формам комплексов

Сопоставляя данные по адсорбции с данными по ультрафильтрации и центрифугированию, можно сделать вывод, что в интервале pH 3,0–9,0 (область максимальной адсорбции на стекле) U(IV) находится в растворе в виде псевдоколлоидов, а при pH > 9,0, вероятно, образует самостоятельную коллоидную фазу. Если исходить из значения ПР гидроксида U(IV), равного $\sim 10^{-45}$, то можно подсчитать, что образование собственной коллоидной фазы при концентрации U(IV) в растворе $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л возможно при pH > 4,0. Однако выше было показано, что ПР не является константой и использовать эту величину для расчетов в данном случае нельзя. Можно допустить, что при pH > 4,0 в растворе параллельно идут два процесса – полимеризация гидролизированных форм и адсорбция U(IV) на коллоидных загрязнениях раствора. Конечный результат этих процессов – псевдоколлоидное состояние U(IV) в растворе. Ответить на вопрос, в каком виде U(IV) адсорбируется на поверхности стекла и коллоидных загрязнениях в растворе во всем интервале значений pH 3,0–9,0, на основании имеющихся данных не представляется возможным.

В опубликованной литературе изучению гидролитических свойств четырехвалентного урана в растворах посвящены несколько работ. Численные значения констант гидролиза U(IV), характеризующие образование первого гидроксокомплекса $U(OH)^{3+}$, отличаются между собой почти на два порядка (табл. 3.44). Одна из возможных причин таких расхождений может заключаться в том, что исследователи изучали гидролиз U(IV) при различных его концентрациях в растворе ($1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), при которых уже на первых стадиях гидролиза, кроме комплексов $U(OH)^{3+}$, возможно образование и полиядерных гидроксокомплексов U(IV) различного состава. Не исключено, что вычисленные в опубликованных работах константы гидролиза характеризуют в каждом случае различные гидролитические равновесия в растворе.

Таблица 3.44. Численные значения констант гидролиза U(IV)

Среда	Метод исследования	Концентрация U(IV), моль/л	Первая константа гидролиза $K_1 \cdot 10^{-2}$
1	2	3	4
NaClO ₄ – HClO ₄	Спектрофотометрический	$8,8 \cdot 10^{-4}$	3,4
NaCl – HCl	Спектрофотометрический	$8,8 \cdot 10^{-4}$	2,5

1	2	3	4
$\text{NaClO}_4 - \text{HClO}_4$	Спектрофотометрический	$7,3 \cdot 10^{-4}$	10,0
$\text{NaClO}_4 - \text{HClO}_4$	Спектрофотометрический	0,5–0,01	2,0
$\text{NaClO}_4 - \text{HClO}_4$	Потенциометрический	0,0114	1,0
$\text{KNO}_4 - \text{HNO}_4$	Спектрофотометрический	0,08	2,7
$\text{NaClO}_4 - \text{HClO}_4$	Спектрофотометрический	$1 \cdot 10^{-4}$	7,5
$\text{NaClO}_4 - \text{HClO}_4$	pH-метрический	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,3
$\text{NaClO}_4 - \text{HClO}_4$	Спектрофотометрический	—	5,2

Ранее нами было показано, что при исследованной концентрации U(IV) $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л в растворе образование полиядерных форм и адсорбции U(IV) на поверхности стекла и коллоидных загрязнений раствора не наблюдается вплоть до pH 3,0. В этой связи исследование гидролиза U(IV) с образованием мооядерных гидроксокомплексов методами ионного обмена и спектрофотометрии проводилось в интервале от 0,5 моль/л HClO_4 до pH 3,0.

Опыты по спектрофотометрии проводились путем измерения спектров поглощения комплексов U(IV) с органическими реагентами торон-1 и арсеназо-1, что позволило исследовать гидролиз U(IV) при концентрации урана в растворе $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Изменение оптической плотности во времени наблюдается только при pH > 0,8 (рис. 3.53), что, вероятно,

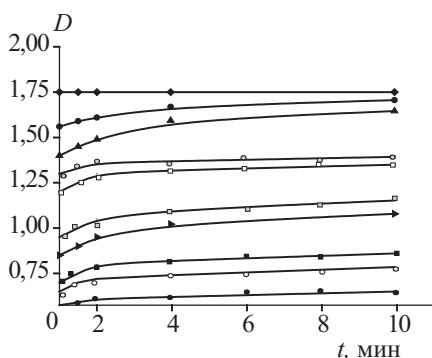


Рис. 3.53. Зависимость оптической плотности растворов U(IV) от времени с момента введения арсеназо-1

связано со смещением гидролитического равновесия в растворе за счет комплексообразования U^{4+} -катионов с арсеназо-1.

Экспериментальные данные, характеризующие изменение оптической плотности от pH раствора, показывают (рис. 3.54), что при pH 0,4–0,8 оптическая плотность раствора в пределах погрешности опытов остается постоянной в случае применения и торона-1, и арсеназо-1, что свидетельствует о постоянстве формы нахождения U(IV) в растворе в этом интервале кислотности. Логично предположить, что такой формой являются гидратированные $U(H_2O)^{4+}$ -катионы. В свою очередь, убывание оптической плотности растворов при pH > 0,8 связана с гидролизом U^{4+} -катионов в растворе.

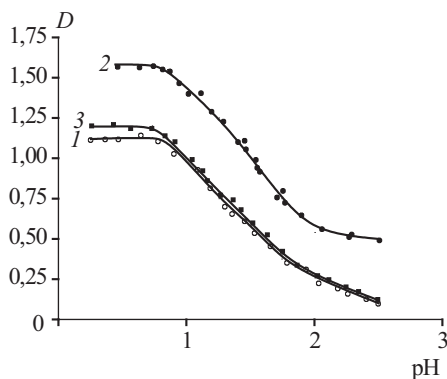
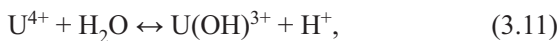


Рис. 3.54. Зависимость оптической плотности растворов U(IV) от pH раствора при использовании:

1 – арсеназо-1, μ 0,5 (HCl – NH_4Cl); 2 – торона-1, μ 0,5 (HCl – NH_4Cl); 3 – торона-1, μ 0,5 (HCl – NH_4ClO_4)

Полагая, что органические реагенты торон-1 и арсеназо-1 образуют окрашенные комплексы только с негидролизован-ными U^{4+} -катионами, и допуская, что гидролиз U^{4+} -катионов на первой стадии протекает по реакции



был произведен расчет константы устойчивости первого гидроксикомплекса $U(OH)^{3+}$. При указанных допущениях выражение для расчета констант устойчивости имеет вид (3.11).

Расчеты показали, что константа устойчивости первого гидроксокомплекса $U(OH)^{3+}$ в солянокислой среде равна $(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$, когда опыты проводились с тороном-1, и $(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$, когда опыты проводились с арсеназо-1.

На основании полученных данных и с учетом равновесия (3.2) были вычислены константы устойчивости первого и второго гидроксокомплексов $U(OH)^{3+}$ и $U(OH)_2^{2+}$: $K_1 = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{12}$ и $K_2 = (3,8 \pm 1,5) \cdot 10^{11}$. При повышении концентрации U(IV) более $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л при $pH > 3,0$ в растворе происходит образование сложных полиядерных форм U(IV).

Поскольку устойчивость урана в состоянии окисления +3 и +5 значительно меньше, чем в состоянии +4, исследование его гидролитических свойств связано с еще большими трудностями. Достаточно строгих данных по гидролизу U(III) и U(V) в литературе нет. Водные растворы U(III) неустойчивы и разлагают воду с образованием водорода и U(IV). Качественные данные, основанные на измерении pH растворов U(III), указывают на то, что склонность его к гидролизу примерно такая же, как и трехвалентных лантанидов ($K_1 \sim 10^{-9}$).

Ионы пятивалентного урана UO_2^+ в растворе еще менее устойчивы и легко диспропорционируют на U(IV) и U(VI). Область относительной устойчивости UO_2^+ -катионов находится около pH 2,0. Данные о гидролизе UO_2^+ -катионов отсутствуют. Высказывается мнение, что константа гидролиза UO_2^+ -катионов должна быть значительно меньше 10^{-3} .

Хром

Хром (Cr) расположен в побочной подгруппе шестой группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Распределение электронов в оболочках $3d^5 4s^1$. Хром может отдавать или совместно использовать не только электрон внешней оболочки, но и электроны внутренней $3d$ -оболочки. Отсюда следует, что хром может находиться в различных валентных состояниях: +2, +3, +6. В водных растворах трехвалентный хром находится в виде гидратированного $Cr(H_2O)_6^{3+}$ -катиона, который придает раствору фиолетовую окраску. Ионный радиус Cr^{3+} -катиона равен $0,65 \text{ \AA}$.

В ряде работ с применением методов диализа, ультрафильтрации, центрифугирования и адсорбции на поверхности стекла (рис. 3.55) и миграции в электрическом поле (табл. 3.45) было установлено, что при концентрации Cr(III) $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л

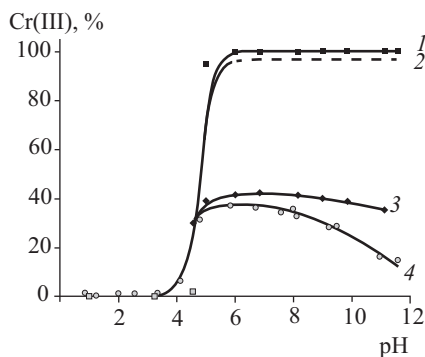


Рис. 3.55. Состояние микроколичеств Cr(III) в растворе:

1 – при диализе; 2 – при ультрафильтрации; 3 – при центрифугировании; 4 – при адсорбции на поверхности стекла; $[Cr(III)] \cdot 10^{-6}$ моль/л

в растворе в интервале pH 1,0–4,0 Cr(III) полностью проходит через целлофановый фильтр, не осаждается при центрифугировании, в электрическом поле практически полностью перемещается в катодное пространство. Это указывает на то, что в приведенном интервале Cr(III) находится в растворе в виде положительно заряженных мономерных форм. При увеличении $pH > 4,0$ Cr(III) начинает задерживаться целлофановым фильтром и осаждаться при центрифугировании, т.е. проявляет коллоидные свойства.

Таблица 3.45. Миграция Cr(III) в электрическом поле ($[Cr(III)] \cdot 10^{-6}$ моль/л)

pH	К аноду, %	К катоду, %
1,0	0	100
2,0	0	100
3,2	4	96
4,1	20	80
5,3	38	62
6,1	63	37
7,4	85	15
8,2	100	0
9,1	100	0

Сопоставление данных по адсорбции Cr(III) на поверхности стекла с данными по ультрафильтрации и центрифугиро-

ванию (см. рис. 3.55) показывает, что адсорбция столь же значительна и на посторонних частицах коллоидного размера, т.е. происходит образование псевдоколлоидов Cr(III) в растворе. Опыты по электромиграции подтверждают это заключение. Действительно, данные по электромиграции показывают, что, начиная с pH 4,0, доля Cr(III), переходящего в анодное пространство, возрастает с дальнейшим увеличением pH раствора, т.е., адсорбируясь на отрицательно заряженных коллоидных частицах кремнекислоты, радионуклиды Cr(III) начинают вести себя, как отрицательно заряженные коллоидные частицы.

В какой-то мере об устойчивости псевдоколлоидного состояния Cr(III) можно судить по тому, насколько быстро псевдоколлоиды разрушаются при подкислении раствора. Для этого выдержанные растворы Cr(III) с pH > 4,0 подкислялись раствором 5 моль/л HNO₃ до pH 2,0, выдерживались в течение 1 и 5 сут, а затем с этими растворами проводились опыты по диализу (табл. 3.46).

Таблица 3.46. Устойчивость псевдоколлоидного состояния Cr(III) в растворе

pH	Коэффициент диализа Cr(III)		
	до подкисления	после подкисления	
		через 1 сут	через 5 сут
2,0	1,00 ± 0,02	—	—
4,5	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,06 ± 0,03
6,7	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,04 ± 0,02
8,4	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,04 ± 0,03
10,1	0,04 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,06 ± 0,07

Исходя из данных, приведенных в табл. 3.46, можно сделать вывод: при подкислении растворов фактически не наблюдается разрушения псевдоколлоидов Cr(III), т.е. десорбция Cr(III) с посторонних частиц коллоидного размера в растворах происходит очень медленно.

В интервале pH 1,0–3,4 сорбция (K_p) не изменяется с изменением концентрации H⁺-ионов в растворе, имеющем постоянную ионную силу раствора μ 0,5 (рис. 3.56). Это свидетельствует о том, что в указанном интервале pH форма нахождения Cr(III) в растворе не изменяется.

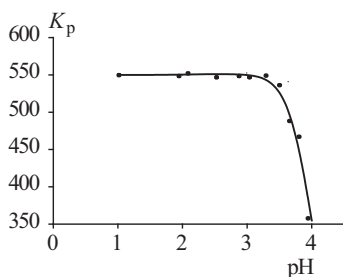


Рис. 3.56. Сорбция Cr(III) катионитом КУ-2 в зависимости от pH при постоянной ионной силе раствора μ 0,5; $[Cr(III)]$ $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л

При увеличении pH свыше 3,5 наблюдается уменьшение K_p (рис. 3.56), связанное с уменьшением эффективной концентрации Cr^{3+} -катионов в растворе в результате их гидролиза с образованием мооядерных гидроксокомплексов хрома. При допущении, что в сорбции принимают участие только Cr^{3+} -катионы, был произведен расчет первой константы устойчивости $Cr(OH)^{2+}$ -комплекса по методу Шуберта (табл. 3.47).

Таблица 3.47. Определение константы устойчивости $Cr(OH)^{2+}$ -комплекса методом ионного обмена ($[Cr(III)]$ $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, μ 0,5 ($HNO_3 - NaNO_3$))

pH	K_p	$[OH^-]$	$\frac{K_p^0}{K_p} - 1$	$\frac{K_p^0}{K_p} - 1 / [OH^-]$
1	2	3	4	5
1,99	564	$7,94 \cdot 10^{-13}$		
2,22	551	$1,66 \cdot 10^{-12}$		
2,46	567	$1,88 \cdot 10^{-12}$		
2,64	539	$4,36 \cdot 10^{-12}$		
2,79	578	$6,16 \cdot 10^{-12}$		
3,02	559	$1,05 \cdot 10^{-11}$		
3,22	551	$1,66 \cdot 10^{-11}$		
3,42	509	$2,13 \cdot 10^{-11}$	0,09	$4,05 \cdot 10^{-9}$
3,51	492	$2,62 \cdot 10^{-11}$	0,12	$4,72 \cdot 10^{-9}$
3,66	485	$3,70 \cdot 10^{-11}$	0,14	$3,79 \cdot 10^{-9}$
3,70	480	$4,06 \cdot 10^{-11}$	0,15	$3,74 \cdot 10^{-9}$

1	2	3	4	5
3,82	442	$5,35 \cdot 10^{-11}$	0,25	$4,69 \cdot 10^{-9}$
3,90	365	$6,43 \cdot 10^{-11}$	0,25	$3,85 \cdot 10^{-9}$
$K_y = (4,14 \pm 0,18) \cdot 10^9$				

В интервале рН 1,0–3,5 зависимость $\lg K_p - \lg[\text{Na}^+]$ выражается прямой линией с тангенсом угла наклона $2,8 \pm 0,2$ (рис. 3.57). Такой результат говорит о том, что при сорбции Cr(III) катионитом вместо одного сорбированного Cr^{3+} -катиона в раствор выделяется три Na^+ -катиона, а это означает, что в интервале рН 1,0–3,5 Cr(III) находится в растворе в виде гидратированных $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -катионов.

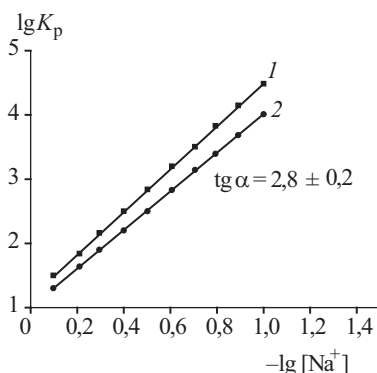


Рис. 3.57. Сорбция Cr(III) катионитом КУ-2 в зависимости от концентрации Na^+ -катионов в растворе:

1 – рН 1,0; 2,0; 3,0; 3,5; 2 – рН 4,0; 5,0

По соотношению $K_y = K_r / K_w$, где K_y – константа устойчивости комплекса, K_r – константа гидролиза; K_w – ионное произведение воды, вычисляли первую константу гидролиза Cr^{3+} -катиона: $K_r = (3,35 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$. Линейный характер зависимости

$\frac{K_p^0}{K_p} - 1$ от равновесной концентрации OH^- -ионов (рис. 3.58)

показывает, что в интервале рН 3,4–3,9 в растворе образуются гидроксокомплексы хрома только одного состава, содержащие одну OH^- -группу.

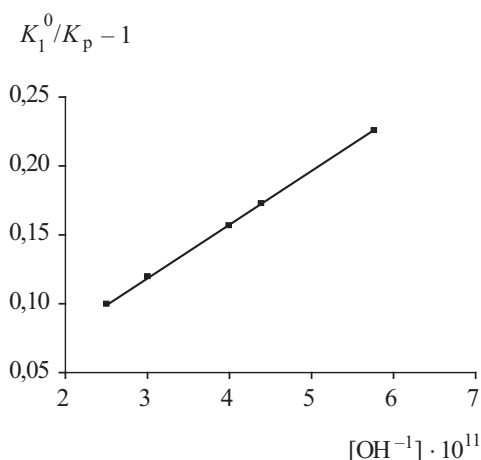


Рис. 3.58. Сорбция Cr^{3+} -катионов катионитом КУ-2 в зависимости от концентрации OH^{-} -ионов в растворе

Анализ полученного экспериментального материала свидетельствует о том, что в случае Cr^{3+} -катионов возможно надежное экспериментальное определение лишь первой ступенчатой константы гидролиза и невозможно определение последующих констант, характеризующих образование комплексов $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ и т.д. в растворе. Однако приводятся значения ступенчатых констант гидролиза, характеризующих условия образования этих комплексов. На основании имеющихся констант гидролиза нами рассчитано распределение этих комплексов по мере изменения pH раствора. Оказалось, что комплексы $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ начинают накапливаться в растворе лишь при $\text{pH} > 5$, а комплексы $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ – при $\text{pH} > 7,0$. В то же время данные показывают, что при концентрации $\text{Cr}(\text{III}) \leq 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $\text{pH} > 4,0$ практически весь $\text{Cr}(\text{III})$ находится в растворе в виде псевдоколлоидов, а при концентрации $\text{Cr}(\text{III}) > 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л начинается процесс гидролиза Cr^{3+} -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе.

Изучению гидролиза Cr^{3+} -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах посвящено значительное число работ, однако выявить закономерности этого

очень сложного процесса на основании имеющихся данных не представляется возможным. В настоящее время общепризнанно, что процесс гидролиза катионов проходит в две стадии: образование мооядерных, а затем полиядерных гидроксокомплексов. Равновесия с образованием полиядерных комплексов металл-ионов являются гораздо более сложными, чем в простых системах, содержащих только мооядерные комплексы. Это может быть одной из причин противоречивости выводов ряда авторов об условиях и составе гидроксокомплексов хрома в растворе.

Образование полиядерных гидроксокомплексов Cr(III) в растворе изучали методами ультрафильтрации, спектрофотометрии, метода радиоактивных индикаторов, диализа, рН-метрии, причем метод диализа использовали в варианте, позволяющем определить степень ядерности полиядерных гидроксокомплексов.

При фиксированной концентрации Cr(III) с увеличением рН, а также при постоянном значении рН с увеличением концентрации Cr(III) наблюдается увеличение концентрации полиядерных гидроксокомплексов в растворе (табл. 3.48).

На основании данных таблицы была определена степень ядерности полиядерных комплексов Cr(III) в растворе по уравнению

$$\lg[(K_d^0 - K_d) / K_d] = \lg K + (p - 1) \lg[Cr^{3+}], \quad (3.12)$$

где K_d^0 — коэффициент диализа в отсутствие полиядерных форм в растворе; K_d — коэффициент диализа в присутствии полиядерных форм в растворе.

$$\lg K = \lg K_{pq} + \lg[H_2O] + \lg p - q \lg[H^+] - \lg \sum K_n [OH]^n, \quad (3.13)$$

где K_{pq} — константа равновесия образования полиядерного комплекса в растворе; p — степень ядерности комплекса $Cr_p(OH)_q$; q — количество OH-групп в полиядерном комплексе; K_n — ступенчатые константы нестойкости мооядерных гидроксокомплексов в растворе.

Таблица 3.48. Зависимость коэффициента диализа K_d от концентрации Cr(III) и pH раствора ($\mu 0,1$)

Концентрация Cr(III) в растворе											
$2,20 \cdot 10^{-4}$ моль/л		$8,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л		$1,74 \cdot 10^{-3}$ моль/л		$3,48 \cdot 10^{-3}$ моль/л		$4,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л		$8,70 \cdot 10^{-3}$ моль/л	
pH	K_d	pH	K_d	pH	K_d	pH	K_d	pH	K_d	pH	K_d
2,00	$1,00 \pm 0,01$	3,02	$0,92 \pm 0,02$	3,94	$0,86 \pm 0,02$	3,89	$0,92 \pm 0,02$	3,89	$0,94 \pm 0,01$	3,74	$1,98 \pm 0,02$
3,00	$0,98 \pm 0,01$	4,00	$0,90 \pm 0,02$	4,02	$0,82 \pm 0,02$	3,91	$0,84 \pm 0,02$	3,96	$0,82 \pm 0,02$	3,80	$0,98 \pm 0,02$
3,50	$0,98 \pm 0,02$	4,26	$0,87 \pm 0,02$	4,20	$0,79 \pm 0,02$	4,06	$0,82 \pm 0,03$	4,00	$0,74 \pm 0,02$	3,86	$0,96 \pm 0,03$
4,10	$0,09 \pm 0,02$	4,68	$0,56 \pm 0,03$	4,26	$0,72 \pm 0,03$	4,08	$0,76 \pm 0,03$	4,01	$0,60 \pm 0,03$	3,96	$0,80 \pm 0,03$
4,26	$0,89 \pm 0,02$	5,11	$0,23 \pm 0,03$	4,76	$0,64 \pm 0,03$	4,72	$0,26 \pm 0,04$	4,76	$0,12 \pm 0,04$	4,20	$0,74 \pm 0,02$
4,50	$0,84 \pm 0,02$	—	—	5,05	$0,23 \pm 0,04$	5,11	Осадок гидроксида	5,04	Осадок гидроксида	5,10	Осадок гидроксида
4,62	$0,75 \pm 0,03$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,89	$0,40 \pm 0,04$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

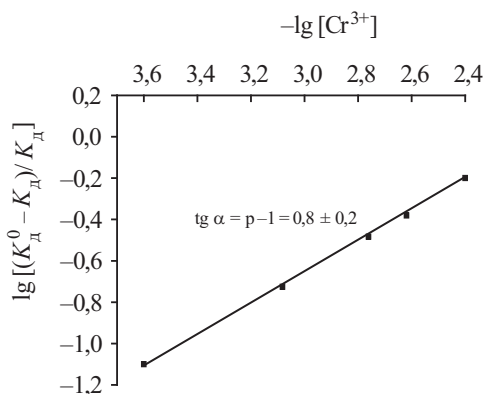


Рис. 3.59. Определение степени ядерности полиядерных гидроксокомплексов Cr(III) в растворе; pH 4,2

Из рис. 3.59 понятно, что при pH 4,2 зависимость $\lg[(K_d^0 - K_d)/K_d] = (p-1) \lg[\text{Cr}^{3+}]$ линейна с тангенсом угла наклона, равным 1. Следовательно, в интервале концентраций Cr(III) $2,5 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л в растворе образуются биядерные комплексы $\text{Cr}_2(\text{OH})_q$.

Полученные в настоящей работе данные (табл. 3.49) показывают, что доля Cr(III) в растворе в виде полиядерных форм практически не изменяется при выдерживании растворов в течение 39 сут.

В то же время происходит постепенное изменение pH раствора, и это свидетельствует о том, что в растворе идут медленные процессы, связанные, очевидно, с отщеплением H^+ -ионов от OH^- групп в полиядерном комплексе хрома.

Таблица 3.49. Зависимость коэффициента диализа Cr(III) и pH от времени выдержки растворов

[Cr(III)] в растворе, моль/л	Время выдержки				Время выдержки			
	1 сут	4 сут	11 сут	39 сут	1 сут	4 сут	11 сут	39 сут
Исходный раствор pH 5,5								
$1 \cdot 10^{-4}$	$0,86 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,02$	$0,77 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,03$	$5,37 \pm 0,02$	$5,03 \pm 0,02$	$4,76 \pm 0,04$	$4,52 \pm 0,03$
$2 \cdot 10^{-4}$	$0,81 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,03$	$4,64 \pm 0,02$	$4,43 \pm 0,03$	$4,32 \pm 0,03$	$4,26 \pm 0,05$
$5 \cdot 10^{-4}$	$0,82 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,03$	$4,36 \pm 0,02$	$4,18 \pm 0,03$	$4,06 \pm 0,05$	$4,01 \pm 0,05$
Исходный раствор pH 6,0								
$1 \cdot 10^{-4}$	$0,52 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,03$	$5,70 \pm 0,02$	$5,52 \pm 0,02$	$5,30 \pm 0,03$	$4,05 \pm 0,04$
$2 \cdot 10^{-4}$	$0,40 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,02$	$4,89 \pm 0,03$	$4,78 \pm 0,03$	$4,56 \pm 0,05$	$4,51 \pm 0,05$
$5 \cdot 10^{-4}$	$0,16 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,02$	$5,11 \pm 0,03$	$4,58 \pm 0,03$	$4,45 \pm 0,05$	$4,41 \pm 0,06$

Цирконий

Цирконий (Zr) расположен в четвертой группе периодической системы Д.И. Менделеева. Распределение электронов во внешних оболочках $4d^25s^2$. В своих важнейших и наиболее характерных производных цирконий четырехвалентен, хотя может проявлять и валентности +3, +2, +1.

Вопрос о реперной форме Zr(IV) в растворах Zr^{4+} -катион или ZrO^{2+} -ион остается дискуссионным, несмотря на огромное число работ, посвященных вопросам комплексообразования Zr(IV) в растворах. Методом коагуляции показано, что Zr(IV) при концентрации циркония $8 \cdot 10^{-7}$ моль/л при $pH < 2,5$ находится в растворе в виде Zr^{4+} -катиона. В то же время методом ионного обмена показано, что Zr^{4+} -катион находится в растворе лишь при концентрации H^+ -ионов $\sim 1,5$ моль/л.

Некоторые дополнительные доказательства реперной формы Zr(IV) в растворе можно получить путем сопоставления численных значений констант устойчивости оксалатных комплексов Zr(IV) ряда 4-зарядных катионов (табл. 3.50).

Таблица 3.50. Численные значения констант устойчивости оксалатных комплексов некоторых 4-зарядных катионов

Состав комплекса в растворе	$Zr(C_2O_4)^{2+}$	$Pu(C_2O_4)^{2+}$	$Np(C_2O_4)^{2+}$	$U(C_2O_4)^{2+}$	$Th(C_2O_4)^{2+}$
Устойчивость комплекса в растворе, $\lg K_y$	9,8	8,7	8,2 8,6	8,6–10,9	8,2–8,8

Как видно, устойчивость оксалатного комплекса Zr(IV) сопоставима с устойчивостью оксалатных комплексов других 4-зарядных катионов. Это может означать, что оксалатные комплексы Zr(IV) образованы в результате взаимодействия Zr^{4+} -катионов с $C_2O_4^{2-}$ -анионами, т.е. реперной формой циркония в растворе является гидратированный $Zr(H_2O)_n^{4+}$ -катион.

Для исследования состояния радионуклидов Zr(IV) при микроконцентрациях в растворе ($\sim 1 \cdot 10^{-10}$ моль/л) использовались методы диализа, центрифугирования, миграции Zr(IV) в электрическом поле, адсорбции Zr(IV) на поверхности стекла. В качестве мембраны при диализе служила целлофановая пленка с диаметром пор 2–4 нм. Центрифугирование растворов производилось на центрифуге с частотой вращения 12 000 об/мин. Миграция Zr(IV) в электрическом поле может прово-

даться с использованием специального прибора, но в данном случае определяется лишь знак заряда радионуклида в растворе и условия, при которых происходит перемена знака заряда радионуклида. Адсорбция радионуклидов Zr(IV) на поверхности стекла исследовалась таким способом, который позволяет определить первичный акт распределения радионуклида между раствором, поверхностью стекла и поверхностью частиц коллоидного размера, всегда имеющих в ничтожных количествах в растворах.

При $\text{pH} > 2,0$ Zr(IV) задерживается целлофановым фильтром и осаждается при центрифугировании, т.е. проявляет свойства коллоидных частиц (рис. 3.60). Сопоставление этих данных с данными по адсорбции Zr(IV) на поверхности стекла показывает, что область pH проявления коллоидных свойств соответствует значительной адсорбции Zr(IV) на поверхности стекла, а это означает, что адсорбция Zr(IV) столь же значительна и на поверхности посторонних частиц коллоидного размера в растворе.

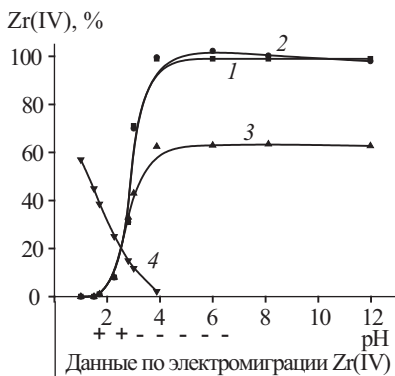


Рис. 3.60. Состояние циркония ($[\text{Zr(IV)}] \cdot 10^{-10}$ моль/л) в растворе:

1 — задержание при диализе; 2 — осаждение при центрифугировании; 3 — адсорбция на поверхности стекла; 4 — десорбция с поверхности стекла растворами с pH , при котором производилась адсорбция

Опыты по десорбции Zr(IV) с поверхности стекла показывают, что, начиная с $\text{pH} > 2,0$, адсорбция происходит необратимо, а это свидетельствует о том, что при $\text{pH} > 2,0$ с момента введения Zr(IV) образуется его устойчивое псевдоколлоидное состояние в растворе. Опыты по миграции Zr(IV) в электрическом поле тоже указывают на то, что, начиная с $\text{pH} > 2,0$,

в растворе образуются отрицательного заряда коллоидные частицы. Положительно заряженные формы $Zr(IV)$ адсорбируются на отрицательно заряженных посторонних коллоидных частицах в растворе, и в результате радионуклиды $Zr(IV)$ начинают вести себя, как отрицательно заряженные коллоидные частицы.

Псевдоколлоидное состояние может образоваться в результате адсорбции на посторонних коллоидных частицах самых разнообразных форм радионуклида. Это и гидратированные $Zr(H_2O)^{4+}_n$ -катионы, и мооядерные гидроксокомплексы $Zr(OH)^{4-n}_n$, и, наконец, полиядерные гидроксокомплексы $Zr_p(OH)^q_p$. С изменением pH раствора меняется соотношение различных форм радионуклида в растворе и, как следствие, изменяется природа псевдоколлоидов. Если участие катионов и мооядерных гидролизных форм радионуклидов при их микроконцентрации в растворе в образовании псевдоколлоидов очевидно, то возможность образования псевдоколлоидов за счет адсорбции полиядерных форм маловероятна. Если для образования мооядерных гидроксокомплексов $Zr(OH)^{4-n}_n$ концентрация радионуклида в растворе не играет роли, то для образования полиядерных гидроксокомплексов $Zr_p(OH)^q_p$ очень существенно, находится радионуклид при концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л или при концентрации $1 \cdot 10^{-13}$ моль/л, хотя обе концентрации считаются микроконцентрациями в растворе.

Нижней концентрационной границей процесса полимеризации металл-ионов в растворе является концентрация $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (табл. 3.51). Представляется, что при концентрации $Zr(IV) \sim 1 \cdot 10^{-13}$ моль/л невозможен процесс полимеризации $Zr(IV)$ в растворе во всем исследованном интервале pH 1,0–12,0 и образование псевдоколлоидов является результатом адсорбции мооядерных гидроксокомплексов $Zr(OH)^{4-n}_n$ на поверхности посторонних частиц коллоидного размера.

Таблица 3.51. Начальные условия образования полиядерных гидроксокомплексов металл-ионов в растворах

Ион металла	Концентрация металл-ионов в растворе, моль/л	Состав комплекса
1	2	3
Pu(IV)	$1 \cdot 10^{-5}$	$Pu_2(OH)_n$
Fe(III)	$1 \cdot 10^{-4}$	$Fe_2(OH)^{+0,3}_{5,7}$

1	2	3
Sc(III)	$1 \cdot 10^{-3}$	$\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+}$
Cr(III)	$1 \cdot 10^{-6}$	$\text{Cr}_2(\text{OH})_x^{2+}$
Y(III)	$1 \cdot 10^{-3}$	$\text{Y}_2(\text{OH})_2^{4+}$
Cd(II)	$1 \cdot 10^{-1}$	$\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$
Hg(II)	$1 \cdot 10^{-1}$	$\text{Hg}_2(\text{OH})^{3+}$

При введении SO_4^{2-} -анионов в раствор происходит увеличение pH с началом проявления Zr(IV) псевдоколлоидных свойств (рис. 3.61). Так, при концентрации SO_4^{2-} -анионов $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л Zr(IV) практически полностью находится в растворе в виде мономерных форм отрицательного заряда при $\text{pH} > 0,3$ (табл. 3.52).

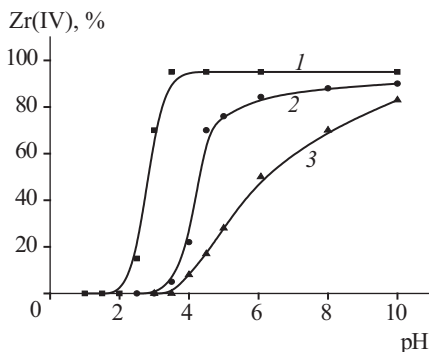


Рис. 3.61. Задержание Zr(IV) при диализе в отсутствие и в присутствии сульфат-ионов в растворе. Концентрация SO_4^{2-} -анионов в растворе, моль/л:

1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $5 \cdot 10^{-1}$

Таблица 3.52. Миграция Zr(IV) в электрическом поле в присутствии SO_4^{2-} -анионов в растворе

$[\text{SO}_4^{2-}] 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л		$[\text{SO}_4^{2-}] 5 \cdot 10^{-1}$ моль/л	
pH	Знак заряда Zr(IV)	pH	Знак заряда Zr(IV)
1,0	±	0,1	±
2,0	—	0,3	±
3,2	—	1,5	—

1	2	3	4
4,2	—	4,0	—
5,9	—	6,0	—
6,7	—	8,1	—
7,8	—	10,1	—
9,4	—		

Используя константы устойчивости сульфатных комплексов Zr(IV) и полученные в настоящей работе константы гидролиза Zr^{4+} -катионов, можно показать, что при pH 1,0 и концентрации SO_4^{2-} -анионов $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л доля отрицательно заряженных сульфатных комплексов Zr(IV) в растворе должна составлять не более 7%. Не исключено, что образование отрицательно заряженных мономерных форм Zr(IV) в растворе происходит в результате образования смешанных гидроксо-сульфатных комплексов Zr(IV). В присутствии SO_4^{2-} -анионов в растворе увеличивается pH, с которого Zr(IV) переходит в псевдоколлоидное состояние. Такой результат, по-видимому, связан с тем, что SO_4^{2-} -анионы вытесняют из координационной сферы Zr^{4+} -катионов OH^- -группы, а сульфатные комплексы не способны адсорбироваться на поверхности одноименно заряженных посторонних частиц коллоидного размера. С ростом pH увеличивается вероятность образования гидроксокомплексов или смешанных гидроксосульфатных комплексов циркония, обладающих специфической адсорбционной способностью по отношению к посторонним коллоидным частицам, вследствие чего и наблюдается увеличение доли Zr(IV), находящегося в коллоидной форме в растворе.

При введении в раствор $C_2O_4^{2-}$ -анионов наблюдается более значительное их влияние на условия образования псевдоколлоидов Zr(IV) в растворе (рис. 3.62). При увеличении концентрации $H_2C_2O_4$ в растворе ($1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) наблюдается сдвиг pH с началом проявления цирконием псевдоколлоидных свойств в сторону более высоких значений pH раствора.

Данные по миграции Zr(IV) в электрическом поле показывают, что с увеличением концентрации оксалат-анионов в растворе происходит расширение интервала pH, в котором Zr(IV) находится в растворе только в виде отрицательно заряженных мономерных форм (табл. 3.53).

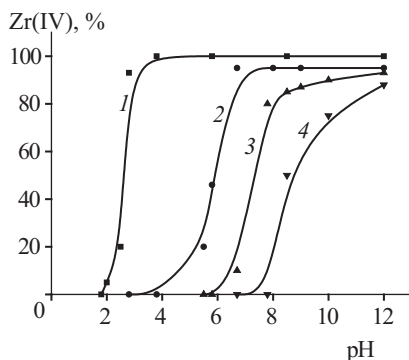


Рис. 3.62. Задержание Zr(IV) при диализе в присутствии оксалат-ионов в растворе. Концентрация $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, моль/л:
 1 – 0; 2 – $2 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-2}$

Таблица 3.53. Миграция Zr(IV) в электрическом поле в присутствии оксалат-ионов в растворе

[$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$], моль/л					
$1 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-3}$		$1 \cdot 10^{-2}$	
pH	Знак заряда Zr(IV)	pH	Знак заряда Zr(IV)	pH	Знак заряда Zr(IV)
0,5	±	0,3	±	0,9	–
1,9	±	0,5	±	4,1	–
4,9	–	1,8	–	6,4	–
6,6	–	3,9	–	7,4	–
7,7	–	7,0	–	8,6	–
10,2	–	9,0	–	10,5	–

Воспользовавшись константами устойчивости оксалатных комплексов Zr(IV), можно показать, что при концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л в интервале pH 0,9–8,0 возможно образование отрицательно заряженных оксалатных комплексов $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$. Но в таком случае получается, что псевдоколлоидное состояние Zr(IV) в растворе является результатом адсорбции его отрицательно заряженных мономерных форм на отрицательно заряженных посторонних частицах коллоидного размера. Можно предположить, что образование псевдоколлоидов Zr(IV) в присутствии оксалат-ионов происходит потому, что в растворе, начиная с определенного значения pH, образу-

ются не оксалатные, а смешанные гидроксооксалатные комплексы $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_n(\text{OH})_m^{z-}$. Возможно, наличие OH^- -групп в координационной сфере Zr^{4+} -катиона обуславливает проявление специфической адсорбции комплексов $\text{Zr}(\text{IV})$ на одноименно заряженной поверхности посторонних частиц коллоидного размера в растворе. В таком случае наблюдаемое смещение рН с началом проявления псевдоколлоидных свойств $\text{Zr}(\text{IV})$ при увеличении концентрации оксалат-ионов в растворе, очевидно, связано с необходимостью достижения более высокой концентрации OH^- -анионов, при которой возможно образование в растворе смешанных гидроксооксалатных комплексов $\text{Zr}(\text{IV})$, обладающих специфической адсорбционной способностью.

Гидролитические свойства $\text{Zr}(\text{IV})$ исследовались в ряде работ. Приводятся численные значения констант гидролиза Zr^{4+} -катиона, характеризующих образование последовательного ряда гидроксокомплексов $\text{Zr}(\text{IV})$ в растворах. Однако представляется, что большинству работ присущи общие недостатки. Во-первых, отсутствуют экспериментальные доказательства того, что процесс гидролиза Zr^{4+} -катионов ограничивается образованием только мооядерных гидроксокомплексов в растворе. Во-вторых, расчет констант гидролиза на основании диаграммы «состав – свойство» производится без экспериментального доказательства взаимосвязи изменения измеряемого свойства $\text{Zr}(\text{IV})$ с изменением концентрации именно Zr^{4+} -катионов в растворе.

Гидролиз Zr^{4+} -катионов с образованием мооядерных гидроксокомплексов в растворах исследовался двумя методами – ионного обмена и спектрофотометрии. В опытах по ионному обмену концентрация $\text{Zr}(\text{IV})$ в растворах составляла $\sim 1 \cdot 10^{-13}$ моль/л. В данном случае изучалось изменение коэффициента сорбции K_p $\text{Zr}(\text{IV})$ при сорбции катионитом КУ-2 с изменением концентрации H^+ -ионов от 2 моль/л до рН 1,5 при постоянной ионной силе раствора μ 1,0 и 3,0 ($\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4$). Полученные результаты (см. рис. 3.60) показывают, что в случае микроконцентрации $\text{Zr}(\text{IV})$ процесс гидролиза Zr^{4+} -катионов в растворе можно исследовать только до рН 2,0, так как дальнейшее увеличение рН приводит к искажению результатов за счет адсорбционных явлений, учесть которые не представляется возможным.

Результаты опытов по сорбции $\text{Zr}(\text{IV})$ катионитом КУ-2 (рис. 3.63) показывают, что в интервале концентраций HClO_4

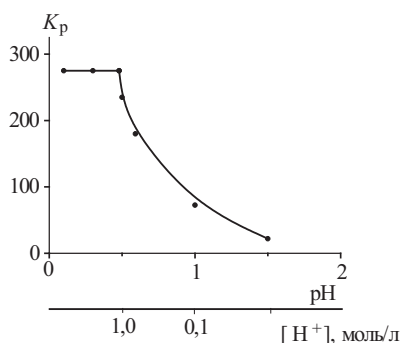


Рис. 3.63. Сорбция Zr(IV) катионитом КУ-2, μ 3,0 ($\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4$)

2,0–1,0 моль/л величина K_p сохраняет постоянное значение. Это свидетельствует о том, что в данных условиях Zr(IV) в растворе находится в одной форме – в виде гидратированных $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$ -катионов.

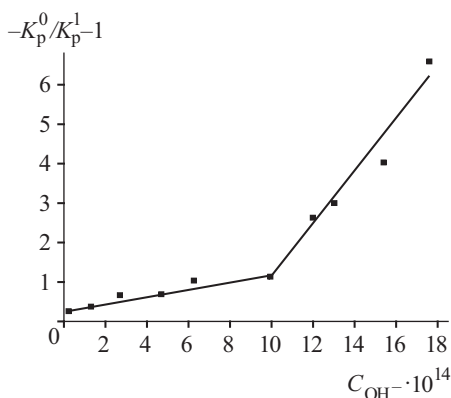
Уменьшение коэффициента сорбции при снижении концентрации H^+ -ионов ниже 1 моль/л (рис. 3.63), очевидно, обусловлено гидролизом Zr^{4+} -катионов с образованием мооядерных гидроксокомплексов, обладающих меньшим положительным зарядом и, следовательно, меньшей способностью сорбироваться катионитом. Расчет констант устойчивости гидроксокомплексов Zr(IV) производился по методу Шуберта при допущении, что в сорбции принимают участие только Zr^{4+} -катионы (см. уравнение (3.1)).

Из обработанных данных (табл. 3.54, рис. 3.64) следует, что вплоть до концентрации H^+ -ионов 0,1 моль/л гидролиз Zr^{4+} -катионов происходит с образованием первого гидроксокомплекса $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$.

Таблица 3.54. Сорбция Zr(IV) катионитом КУ-2 (μ 1,0 ($\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4$))

Концентрация H^+ -ионов, моль/л	Концентрация OH^- -ионов, $[\text{OH}^-] 10^{14}$, моль/л	Сорбция, K	$\frac{K^0}{K} - 1/[\text{OH}^-]$
1	2	3	4
1,00	1,00	1820	
0,80	1,25	1580	0,13
0,60	1,70	1480	0,14
0,40	2,50	1320	0,15

1	2	3	4
0,20	5,00	1100	0,13
0,15	6,60	990	0,12
0,10	10,0	740	0,14
pH 1,1	12,0	530	0,20
pH 1,2	13,0	480	0,22
pH 1,3	15,0	360	0,27
pH 1,4	17,0	280	0,38

Рис. 3.64. Сорбция Zr(IV) катионитом КУ-2, μ 1,0 ($HClO_4 - NaClO_4$)

На основании этих же данных можно сделать вывод, что константа устойчивости комплекса $Zr(OH)^{3+}$ K_1 равна $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$. При дальнейшем увеличении pH ($>1,0$) образуются комплексы $Zr(OH)_2^{2+}$ с $K_2 = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$. Гидролиз Zr^{4+} -катионов с образованием мооядерных гидроксокомплексов в растворах исследовался также методом спектрофотометрии с применением органического реагента арсеназо-3. При этом использовалась способность Zr^{4+} -катионов образовывать окрашенные соединения с этим реагентом.

В определенном интервале отношений Zr(IV)/арсеназо-3 оптическая плотность раствора сохраняет постоянное значение (рис. 3.65). Поэтому в опытах использовался 10-кратный избыток арсеназо-3 по отношению к Zr(IV). Концентрация ар-

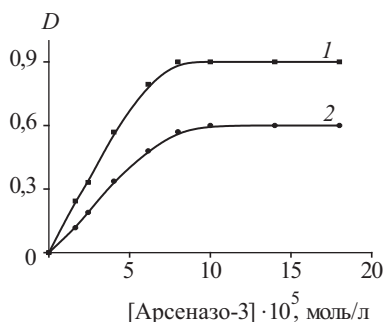


Рис. 3.65. Изменение оптической плотности раствора циркония ($[\text{Zr(IV)}] 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в зависимости от концентрации арсеназо-3. Концентрация HClO_4 в растворе, моль/л:
1 – 0,5; 2 – 0,1

сеназо-3 в растворах равнялась $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В качестве раствора сравнения использовался водный раствор арсеназо-3 такой же концентрации, но без Zr(IV) . Измерения оптической плотности растворов Zr(IV) производились при $\lambda_{\text{max}} = 665$ нм на спектрофотометре Specord UV VIS. При введении в раствор арсеназо-3 наблюдалось изменение оптической плотности во времени, связанное, очевидно, со смещением гидролитического равновесия в растворе за счет комплексообразования Zr^{4+} -катионов с арсеназо-3. Для оценки этого смещения оптическая плотность раствора измерялась через определенные промежутки времени и по полученным значениям произ-

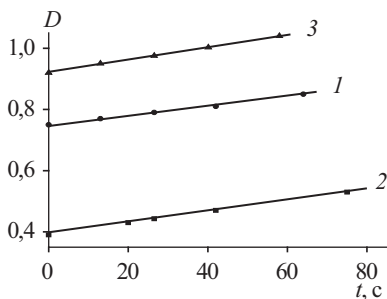


Рис. 3.66. Зависимость оптической плотности раствора Zr(IV) от времени с момента добавления арсеназо-3; $[\text{HClO}_4]$, моль/л:
1 – 1,0; 2 – 0,5; 3 – 0,1

водилась экстраполяция на нулевой момент времени, т.е. на время введения арсеназо-3 в раствор (рис. 3.66). Определенные таким образом значения оптической плотности раствора приводятся в табл. 3.55.

Таблица 3.55. Изменение оптической плотности растворов Zr(IV) с изменением концентрации H^+ -ионов в растворе (μ 1,0 ($\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4$))

Концентрация H^+ -ионов, моль/л	Концентрация OH^- -ионов, $C_{\text{OH}^-} \cdot 10^{14}$, моль/л	Оптическая плотность D раствора	$\frac{D_0}{D} - 1$
1,00	—	$1,10 \pm 0,01$	—
0,80	0,74	$1,04 \pm 0,01$	0,06
0,60	1,06	$0,98 \pm 0,02$	0,12
0,40	1,56	$0,96 \pm 0,02$	0,15
0,20	3,17	$0,82 \pm 0,01$	0,34
0,15	4,22	$0,76 \pm 0,02$	0,45
0,10	6,33	$0,65 \pm 0,02$	0,70

Обработка полученных данных в соответствии с уравнением Шуберта (3.1) позволила определить константу устойчивости первого гидроксокомплекса ZrOH^{3+} ($K_1 = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$) (рис. 3.67). Определение последующих констант гидролиза Zr(IV), характеризующих образование комплексов $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$ и т.д., при исследованной концентрации Zr(IV) $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л невозможно, поскольку при дальнейшем повышении концентрации OH^- -ионов начинается процесс полимеризации Zr(IV) в растворе. Сопоставление численных значений K_1 , полученных методами ионного обмена и спектрофото-

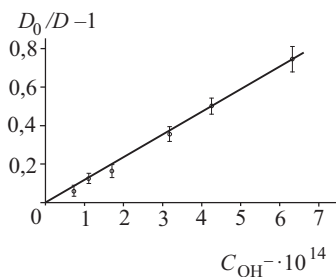


Рис. 3.67. Зависимость оптической плотности раствора Zr(IV) от концентрации OH^- -ионов в растворе

метрии, показывает, что они находятся в удовлетворительном соотношении друг с другом. Полученные результаты позволяют критически рассмотреть опубликованные данные по гидролизу $Zr(IV)$ в растворах. В литературе представлено большое число работ, в которых определены все четыре ступенчатые константы гидролиза, характеризующие условия образования комплексов $ZrOH^{3+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$, $Zr(OH)_3^+$, $Zr(OH)_4^0$. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные позволяют утверждать, что не существует условий, при которых в растворе могли бы образоваться комплексы $Zr(OH)_3^+$ и $Zr(OH)_4^0$. В самом деле, вплоть до pH 1,4 гидролиз циркония протекает с образованием гидроксокомплексов $ZrOH^{3+}$ и $Zr(OH)_2^{2+}$. При дальнейшем увеличении pH образуются либо адсорбционные коллоиды (в случае микроконцентраций циркония) (см. рис. 3.60), либо полиядерные комплексы (при концентрации $Zr(IV)$ более $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) (табл. 3.56) в растворе.

Гидролиз Zr^{4+} -катионов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах изучался методами диализа и спектрофотометрии в интервале концентраций циркония $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л при изменении концентрации H^+ -ионов от 1,0 до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в средах $HNO_3 - NaNO_3$ и $HClO_4 - NaClO_4$. Результаты опытов по диализу $Zr(IV)$ для среды $HNO_3 - NaNO_3$ систематизированы в табл. 3.56. Такая же серия опытов по диализу $Zr(IV)$ была выполнена для среды $HClO_4 - NaClO_4$. Полученные данные сведены в табл. 3.57, для сравнения представлены результаты по диализу и спектрофотометрии. Исследования показали, что процесс образования полиядерных комплексов $Zr(IV)$ в среде ClO_4^- практически не отличается от такового в среде, содержащей NO_3^- -анионы.

Сопоставление данных, полученных методами диализа и спектрофотометрии (рис. 3.68), показывает, что в том случае, когда наблюдается прямолинейная зависимость оптической плотности раствора от концентрации $Zr(IV)$ в растворе, коэффициент диализа (K_d) равен 1,0. С того же значения концентрации $Zr(IV)$, при которой $K_d < 1,0$, т.е. когда в растворе появляются полиядерные комплексы, значения оптической плотности начинают отклоняться от прямолинейной зависимости. Следовательно, зависимость оптической плотности от концентрации $Zr(IV)$ обусловлена дисперсным состоянием $Zr(IV)$ в растворе. Это обстоятельство было использовано для разработки спектрофотометрического метода определения

Таблица 3.56. Содержание полиядерных форм Zr(IV) в растворе по данным диализа (μ 0,5 (HNO₃ – NaNO₃))

Концентрация Zr(IV), моль/л	Концентрация H ⁺ -ионов в растворе, моль/л									
	Задержание Zr(IV) при диализе, %									
	1,00	0,50	0,25	0,10	1,25	1,50	2,00	2,50	3,00	
$1 \cdot 10^{-6}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	1 ± 2	0 ± 2	27 ± 8	59 ± 16	92 ± 4	
$5 \cdot 10^{-6}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 2	1 ± 2	43 ± 10	90 ± 6	—	
$1 \cdot 10^{-5}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	3 ± 4	12 ± 6	48 ± 9	92 ± 4	—	
$5 \cdot 10^{-5}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	6 ± 4	25 ± 8	48 ± 11	96 ± 4	—	
$1 \cdot 10^{-4}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	2 ± 2	9 ± 5	23 ± 17	49 ± 12	94 ± 4	—	
$5 \cdot 10^{-4}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	4 ± 5	23 ± 9	35 ± 18	53 ± 13	94 ± 4	—	
$1 \cdot 10^{-3}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	9 ± 6	40 ± 13	53 ± 14	60 ± 11	94 ± 4	—	
$5 \cdot 10^{-3}$	0 ± 1	2 ± 2	6 ± 6	16 ± 7	44 ± 13	59 ± 13	74 ± 11	90 ± 8	—	
$1 \cdot 10^{-2}$	0 ± 2	1 ± 2	5 ± 9	20 ± 12	49 ± 12	63 ± 17	69 ± 6	87 ± 12	94 ± 4	

Таблица 3.57. Содержание полиядерных форм Zr(IV) по данным диализа и спектрофотометрии (μ 0,5 (HClO₄ – NaClO₄))

Концентрация Zr(IV) в раство- ре, моль/л	Концентрация H ⁺ -ионов в растворе									
	1,0 моль/л		0,5 моль/л		0,25 моль/л		0,1 моль/л		pH 1,25	
	Диализ	Спектро- фотометрия	Диализ	Спектро- фотометрия	Диализ	Спектро- фотометрия	Диализ	Спектро- фотометрия	Диализ	Спектро- фотометрия
$1 \cdot 10^{-6}$	0 ± 1	—	0 ± 1	—	0 ± 1	—	0 ± 3	—	0 ± 2	—
$5 \cdot 10^{-6}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 3	0 ± 5	0 ± 2	0 ± 6
$1 \cdot 10^{-5}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 3	0 ± 4	0 ± 5	4 ± 4	7 ± 6
$5 \cdot 10^{-5}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 4	1 ± 4	3 ± 5	8 ± 7	13 ± 6
$1 \cdot 10^{-4}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	1 ± 5	3 ± 5	7 ± 5	16 ± 0	18 ± 6
$5 \cdot 10^{-4}$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 5	6 ± 5	13 ± 5	34 ± 3	42 ± 6
$1 \cdot 10^{-3}$	0 ± 1	0 ± 1	2 ± 2	5 ± 2	2 ± 2	3 ± 6	12 ± 9	25 ± 4	55 ± 0	55 ± 6
$5 \cdot 10^{-3}$	1 ± 2	3 ± 2	3 ± 3	8 ± 3	5 ± 4	6 ± 6	20 ± 9	33 ± 4	68 ± 14	82 ± 6
$1 \cdot 10^{-2}$	2 ± 4	4 ± 2	4 ± 2	12 ± 4	5 ± 6	6 ± 6	28 ± 0	42 ± 4	70 ± 14	87 ± 6

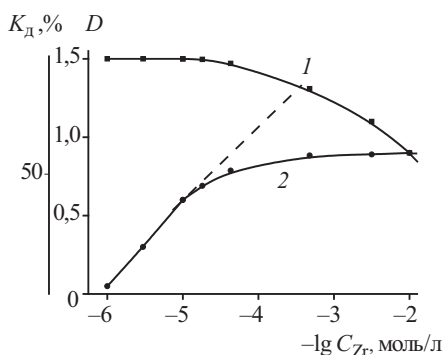


Рис. 3.68. Зависимость коэффициента диализа (1) и оптической плотности (2) от концентрации Zr(IV) в растворе; $[Zr(IV)]$ 0,1 моль/л; μ 0,5 ($HClO_4 - NaClO_4$)

степени ядерности полиядерных гидроксокомплексов металл-ионов в растворах. Конечное уравнение выглядит таким образом:

$$\lg(D_0 - D) = \text{const} + p \lg [Zr^{4+}], \quad (3.14)$$

где D_0 и D – оптическая плотность раствора в отсутствие и в присутствии полиядерных комплексов Zr(IV) в растворе; p – степень ядерности комплексов. Из рис. 3.69 видно, что при

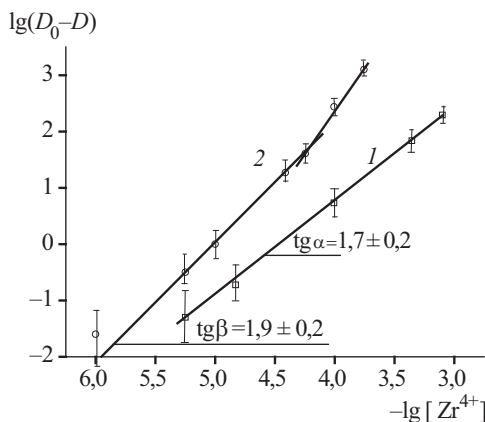


Рис. 3.69. Определение степени ядерности полиядерных комплексов Zr(IV) в растворе:

1 – 0,1 моль/л; μ 0,5 ($HClO_4 - NaClO_4$); 2 – pH 1,25

pH 1,0 и pH 1,27 зависимость $\lg(D_0 - D) - \lg [\text{Zr}^{4+}]$ носит прямолинейный характер с тангенсом угла наклона, приближающимся к 2. Это означает, что в растворах с данной концентрацией H^+ -ионов в определенном интервале концентраций Zr(IV) образуются дудерные комплексы $\text{Zr}_2(\text{OH})_x^{2+}$. При концентрации Zr(IV) более $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (pH 1,25) наблюдается увеличение угла наклона зависимости $\lg(D_0 - D) - \lg[\text{Zr}^{4+}]$ к оси абсцисс, что указывает на образование более сложных полиддерных форм Zr(IV) в растворе.

Кобальт

Кобальт (Co) – элемент побочной подгруппы восьмой группы четвертого периода периодической системы элементов Д.И. Менделеева. В соответствии с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^3 3d$ кобальт может проявлять валентности +2 и +3. Наиболее устойчиво валентное состояние +2. Ступенчатые потенциалы ионизации: $I_1 = 7,86$ эВ, $I_2 = 17,31$ эВ. Ионный радиус $r_{\text{Co}^{2+}} = 0,78$, $r_{\text{Co}^{3+}} = 17,31$. Кобальт имеет один стабильный изотоп ^{59}Co . Известны 28 радиоактивных изотопов кобальта, из них наиболее значимые ^{60}Co ($T_{1/2} = 5,27$ года) и ^{57}Co ($T_{1/2} = 271,74$ сут).

Кобальт образует комплексные соединения в растворе с ионами NH_3 , CN^- , NO_2^- и многими другими.

В растворе Co находится в виде гидратированного катиона $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$, где $n = 6$. По мере увеличения pH раствора наблюдается гидролиз Co^{2+} -катионов с образованием монойддерных $\text{Co}(\text{OH})^+$ и полиддерных $\text{Co}_p(\text{OH})_q^{(2p-q)+}$ гидроксокомплексов (рис. 3.70).

Задержание Co^{60} в зависимости от pH раствора можно представить в виде графика (рис. 3.71). Увеличение степени задержания Co^{60} при $\text{pH} > 8$ связано с образованием псевдоколлоидов Co(II) , которые начинают появляться одновременно с возникновением в растворе небольшого количества гидроксокомплексов CoOH^+ ($pK_r = 9,6$) (рис. 3.70, 3.71).

Образование псевдоколлоидов Co(II) в растворе, т.е. сорбция радионуклидов Co(II) коллоидными примесями в растворе, подтверждается данными по сорбции радионуклидов Co^{60} сорбентами различной природы (табл. 3.58). Сравнение исследованных сорбентов показывает, что сорбенты на основе кремния наиболее эффективны для удаления Co^{60} .

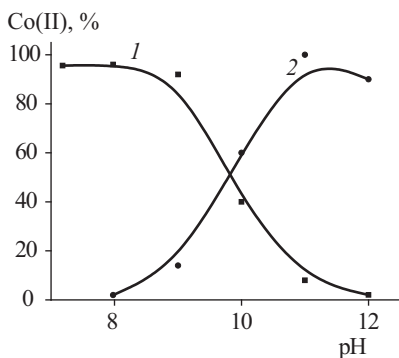


Рис. 3.70. Распределение форм Co(II) в растворе:
1 – Co^{2+} ; 2 – Co(OH)^+

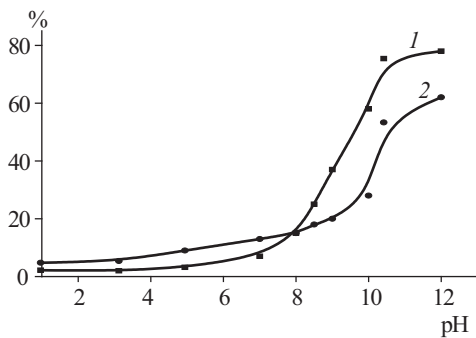


Рис. 3.71. Задержание радионуклидов Co^{60} мембраной:
1 – диаметр пор 2,5–4,5 нм; 2 – диаметр пор 50 нм

Таблица 3.58. Сорбция радионуклидов Co^{60} сорбентами различной природы

Сорбент	pH	$K_p \cdot 10^{-3}$	Процент сорбции
1	2	3	4
V	1,1	0,03	13
	6,0	0,05	13
	6,0	0,04	64
SiO_2/V	1,1	0,08	17
	6,0	0,09	18
	12,0	6,0	93
	12,0	0,13	96

1	2	3	4
SiO ₂ /W (10% W)	1,1 6,0 12,0	0,10 0,17 5,5	16 29 93
SiO ₂	1,1 6,0 12,0	0,01 0,12 5,7	3 23 92
Катионит КУ-2	1,1 5,0 12,0	1,5 0,92 2,7	54 43 69

Стронций

Стронций (Sr) является щелочноземельным элементом второй группы периодической системы Д.И. Менделеева. Стронций имеет изотопы ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28,5$ года) и ^{89}Sr ($T_{1/2} = 50,5$ сут), которые с высоким выходом образуются вместе с продуктами деления урана. В растворах присутствует в форме гидратированных катионов $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$, имея единственную степень окисления +2. Элементом-носителем для радионуклидов Sr^{90} является широко распространенный в биосфере Ca. Растворимость бикарбоната Sr выше, чем бикарбоната Ca. Однако в отсутствие носителей (Ca или стабильного Sr) радионуклиды стронция в значительной степени ведут себя в растворе, как псевдоколлоиды (рис. 3.72, 3.73). Исследование сорбцион-

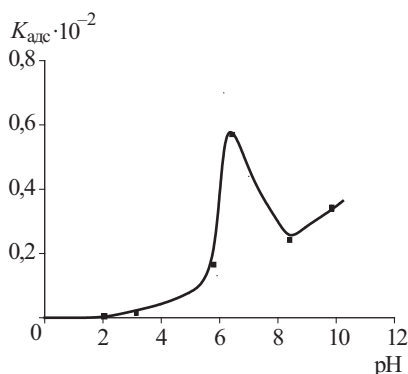


Рис. 3.72. Адсорбция Sr^{90} на поверхности стекла

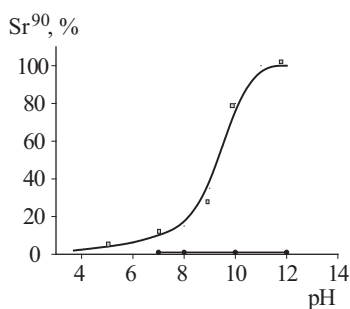


Рис. 3.73. Задержание Sr^{90} мембраной с диаметром пор ~ 1 нм

ных характеристик различных типов сорбентов показывает, что лучшим сорбентом для радионуклидов Sr^{90} является синтетический шабазит KG-13 (табл. 3.59).

Таблица 3.59. Сорбция Sr^{90} различными сорбентами из растворов

Наименование сорбента	Тип сорбента	K_p		
		0,1 моль/л NaNO_3	0,5 моль/л NaNO_3	0,01 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
1	2	3	4	5
КУ-2×8	Сульфокатионит	2000	175	310
КБ-4П2	Карбоксильный катионит	11 000	530	125
АНКБ-2	Аминокарбоксильный амфолит	55 000	5800	36
Бентонит	Природный алюмосиликат	112	—	41
Вермикулит	Природный алюмосиликат	50	2	17
Клиноптилолит	Природный цеолит	340	50	30
NaA (CaA)	Синтетический цеолит типа А	25 000	1600	106
NaX (CaX)	Синтетический цеолит типа X	7900	515	345
ЦФБ-10	Синтетический Р-содержащий цеолит	7900	375	160
ЦМП	Синтетический цеолит типа А	20 000	1500	630

1	2	3	4	5
KG-13	Синтетический ша- базит	250 000	43 000	250
Пирролюзит	Природный диоксид марганца	1000	325	16
ИСМА-3	Смешанный оксид марганца (III, IV) – алюминия	38 000	5500	500
ИСМ-S	Смешанный оксид марганца (III, IV)	40 000	8500	1100
Термоксид-5	Диоксид титана – циркония	49	–	9
ФТ	Фосфат титана	60	30	50
БАУ	Активированный уголь	1200	46	< 2
Фито-728	Модифицированная целлюлоза	1200	–	156

Адсорбция на поверхности стекла максимальная при $\text{pH} \sim 7,0$ (рис. 3.72). Это означает, что адсорбция Sr^{90} существенна и на коллоидных загрязнениях, всегда имеющих в незначительных количествах в растворах. Из рис. 3.73 видно, что, начиная с $\text{pH} > 7$, происходит задержание радионуклидов Sr^{90} фильтрами с диаметром пор ~ 1 нм.

При исследовании сорбции радионуклидов стронция было выявлено различное влияние ионов натрия и кальция на сорбционные характеристики исследованных сорбентов. Так, в присутствии ионов натрия повышенную селективность к стронцию проявляют аминокарбоксильные амфолиты типа АНКБ, синтетические цеолиты, а также сорбенты на основе смешанных оксидов марганца (III, IV) – ИСМА-3 и ИСМ-S. В присутствии ионов кальция сорбция стронция всеми изученными типами сорбентов резко ухудшается. При этом отличия в сорбционно-селективных свойствах сорбентов различных классов в значительной мере нивелируются. Максимальная сорбция стронция в присутствии ионов кальция наблюдается сорбентом ИСМ-S.

Систематические исследования сорбционно-селективных характеристик различных типов сорбентов проводили путем опре-

деления значений коэффициентов распределения (K_p) радионуклидов Sr⁹⁰. Полученные результаты приведены в табл. 3.59.

Цезий

Цезий (Cs) – шестой элемент первой группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Он имеет два радиоактивных изотопа: ¹³⁷Cs ($T_{1/2} = 30$ лет) и ¹³⁴Cs ($T_{1/2} = 2$ года). В растворах присутствует в виде гидратированных катионов $Cs(H_2O)_n^+$. Соединения цезия в целом хорошо растворимы. Элементом-носителем для его радиоактивных изотопов является широко распространенный элемент калий. Радионуклиды Cs ведут себя в растворах в основном, как псевдоколлоиды, за счет способности сорбироваться глинистыми минералами или ферроцианидами таких металлов, как Fe, Ni, Cu, Zn (рис. 3.74).

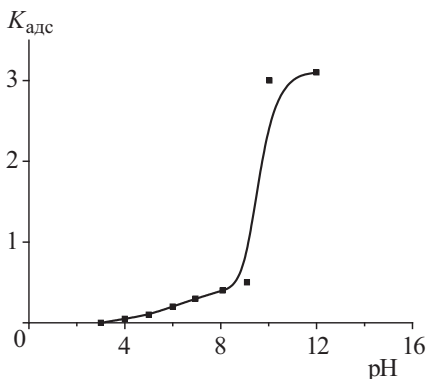


Рис. 3.74. Адсорбция ¹³⁷Cs на поверхности кварцевого стекла

Если в растворе будут находиться коллоидные частицы глинистых минералов, то образующиеся псевдоколлоиды Cs будут представлять собой очень устойчивую систему и перевести в этих условиях цезий в ионное состояние будет очень сложно. Подтверждением изложенному служат многочисленные исследования по вертикальной миграции радионуклидов цезия, попавших в почву в результате аварии на Чернобыльской АЭС. Несмотря на то что с момента аварии про-

шло более 26 лет, радионуклиды Cs находятся на глубине 6–8 см и прочно удерживаются мелкодисперсной илстой фракцией почвы.

Получены данные по состоянию радионуклидов Cs в природных системах Беларуси, загрязненных радионуклидами в результате аварии на ЧАЭС. Из этих данных следует, что ^{137}Cs находится в природной воде в основном в виде коллоидных частиц. Но эти частицы не могут быть построены непосредственно из соединений цезия, так как абсолютная концентрация ^{137}Cs в воде равна примерно 10^{-9} г/л, что недостаточно для образования самостоятельной твердой фазы. Радионуклиды ^{137}Cs проявляют коллоидные свойства за счет адсорбции на посторонних частицах коллоидного размера, т.е. проявляют псевдоколлоидные свойства (табл. 3.60).

Таблица 3.60. Сорбция ^{137}Cs различными сорбентами из растворов

Наименование сорбента	Тип сорбента	K_p		
		0,1 моль/л NaNO_3	1,0 моль/л NaNO_3	0,01 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
КУ-2×8	Сульфокатионит	390	10	130
Бентонит	Природный алюмосиликат	3500	620	5900
Клиноптилолит	Природный цеолит	1200	610	14 000
ЦФБ-10	Синтетический Р-содержащий цеолит	3800	1000	3000
Пиролюзит	Природный диоксид марганца	175	—	495
ФТ	Фосфат титана	3600	770	7400
ФЦ	Фосфат циркония	7300	700	15 000
ФС-1	Ферроцианид никеля—калия	—	86 000	83 000
ФС-2	Ферроцианид меди—калия	28 000	20 000	10 000
НЖС	Ферроцианид никеля—калия на силикагеле	60 000	48 000	16 000
НЖА	Ферроцианид никеля—калия на алюмосиликате	76 000	23 000	—
Термоксид-35	Ферроцианид никеля—калия на диоксиде циркония	80 000	35 000	20 000

ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ РАДИОХИМИИ

В истории развития радиохимии условно можно выделить три периода. *Первый период* (1896–1940) ассоциируется с зарождением радиохимии как самостоятельного научного направления, тесно связанного с открытием радиоактивности, изучением фундаментальных законов этого явления, определением основных закономерностей поведения радиоактивных веществ. *Второй период* (40–70-е гг. XX в.) радиохимических исследований связан с практическим освоением атомной энергии, изучением химических свойств искусственно полученных элементов, созданием технологических методов переработки облученного ядерного топлива. Именно в это время в окружающую среду было выброшено огромное количество радионуклидов, в том числе особенно опасных долгоживущих изотопов трансурановых элементов. Наконец, в 70-е гг. прошлого столетия в связи с интенсивным развитием ядерной энергетики начался *третий современный этап* развития радиохимии, когда, как и предсказывал В.И. Вернадский, человечество вступило в фазу глобального воздействия на окружающую среду. В этот период на первый план выходят экологические проблемы, связанные с защитой окружающей среды от радиоактивных загрязнений, решением проблемы обращения с радиоактивными отходами, мониторингом и реабилитацией загрязненных территорий.

Основание радиохимии было положено П. Кюри и М. Склодовской-Кюри (см. гл. 1). Дальнейшее развитие характеризуется разработкой основных качественных закономерностей радиохимии. Такого рода работы стали возможными после установления положения радионуклидов в периодической системе Д.И. Менделеева. Оказалось, что все найденные радионуклиды являются радиоактивными *изотопами* следующих элементов: радия (Ra), актиния (Ac), тория (Th), протактиния (Pa), урана (U). Первыми крупными достижениями в этом направлении были работы немецких радиохимиков К. Фаянса и Ф. Панета (1913) по изучению соосаждения радионуклидов с осадками плохо растворимых солей и работа русского радиохимика Л.С. Коловрат-Червинского по эманированию (1907–1914). К этому времени относится разработка предложенного Д. Хевеши и Ф. Панетом (1913) метода радио-

активных индикаторов – применения радионуклидов для изучения поведения неактивных веществ, легшего впоследствии в основу прикладной радиохимии. Этот метод был использован русским радиохимиком В.И. Спицыным в 1917 г. для определения растворимости ряда плохо растворимых солей.



Академик В.И. Вернадский

Но, безусловно, самая большая заслуга в развертывании комплексных исследований в области радиохимии в России принадлежит академику В.И. Вернадскому. Его усилиями в 1915 г. организована Радиевая лаборатория при Академии наук России. 12 апреля 1918 г. на совещании специалистов, которое было создано постоянной комиссией Академии наук под председательством академика Н.С. Курнакова, было принято решение об организации завода, лаборатории и специального отдела в Комиссии по изучению естественных производительных сил Советского

Союза. Все научные исследования в области радиоактивных веществ и редких элементов объединялись этим отделом, который возглавил В.И. Вернадский. Его заместителем стал старший ученый минералог Академии наук профессор А.Е. Ферсман, секретарем отдела – химик, специалист Радиевой лаборатории Академии наук, ассистент кафедры общей химии Петроградского университета В.Г. Хлопин.



Академик В.Г. Хлопин

Лучшие химики России стали во главе отдела, в задачу которого входило всестороннее изучение радиоактивных и редких элементов и их соединений, выявление природных месторождений, оценка характера и качества руд, выбор наиболее целесообразных способов их обогащения, изучение применения как самих металлов, так и их сплавов и соединений.

Наиболее значительным началом вновь созданного отдела яви-

лась организация пробного завода для извлечения радия. На первом заседании отдела, которое состоялось 24 апреля 1918 г., организация извлечения радия из отечественного сырья была поручена особо уполномоченному химику-специалисту В.Г. Хлопину, возглавившему работу коллегии по организации и эксплуатации пробного радиевого завода.

Под его руководством был организован процесс переработки радиоактивных руд и к 1 декабря 1921 г. получены первые отечественные препараты радия.



Первый пробный радиевый завод, 1921 г.

Решение вопроса о возможности получения радия из отечественной руды стало большой победой молодой советской радиохимии.

Еще в конце 1921 г., когда уже были заложены прочные основы для развития радиевой промышленности, возникла мысль о необходимости объединения всех работ в этой области в одном научном центре, что и осуществили 1 января 1922 г. Все учреждения, занимавшиеся научными исследованиями в области радиохимии и радиоактивности в Петрограде: радиевая лаборатория Академии наук, Коллегия по организации радиевого завода и радиевое отделение Государственного рентгенологического и радиологического института, были объединены в Государственный радиевый институт с физиче-

ским, химическим, геохимическим и минералогическим отделами. Директором института был избран В.И. Вернадский, который взял на себя заведование геохимическим и минералогическим отделами. В.Г. Хлопин стал его заместителем и заведующим химическим отделом, а Л.В. Мысовский – заведующим физическим отделом и ученым секретарем.

На заседании отделения физико-математических наук 25 января 1922 г. В.И. Вернадский сказал: «Я счастлив сообщить Академии, что в этом году сотрудникам Радиевого института под непосредственным руководством В.Г. Хлопина удалось получить из русской руды первые пробы радия. Работа на заводе налажена, и мы надеемся к концу года получить большие его количества. Удалось наладить работу на заводе не на бумаге, а в действительности, и сейчас первый советский радий в России получен из новой руды по новым приемам».

В течение последующих 15 лет В.Г. Хлопин провел цикл блестящих работ, посвященных распределению радионуклидов между кристаллической твердой фазой и раствором. Эти работы проводились совместно с большой группой учеников, среди которых следует назвать Б.А. Никитина, А.Е. Полесицкого, П.И. Толмачева, А.П. Ратнера, И.Е. Старика, М.А. Пасвик и В.И. Гребенщикову.

Исследование распределения радионуклидов между двумя фазами, особенно между твердой фазой и раствором, всегда оставалось центральной научной проблемой, решением которой В.Г. Хлопин совместно с учениками занимался в течение всей своей жизни. Учитывая заслуги В.Г. Хлопина в нахождении доказательств приложимости закона распределения к системам «твердая фаза – жидкая фаза», закон распределения для систем «жидкость – твердая фаза» называют законом Хлопина.

С 1924 г. В.Г. Хлопин читает курс лекций по радиоактивности и радиохимии в Ленинградском университете, положив начало систематической подготовке специалистов в этой области и созданию советской школы радиохимиков.

Развитие радиохимии с 1925 по 1934 г. характеризуется переходом от качественного изучения к установлению количественных закономерностей (работы В.Г. Хлопина и его учеников по теории сокристаллизации радиоэлементов с кристаллическими осадками, работы О. Гана по явлениям соосаждения и эманирования). Открытие искусственной радиоактивности

в 1934 г. французскими учеными И. и Ф. Жолио-Кюри знаменует начало нового периода в развитии радиохимии: значительно расширяется область применения радиохимии, большие успехи достигнуты в прикладной радиохимии, изучении химических свойств радионуклидов, химии ядерного горючего.

В ходе дальнейшего развития радиохимии были установлены законы сосаждения и адсорбции радионуклидов из ультраразбавленных растворов, предложены основы метода изотопных индикаторов, эманационный метод изучения физико-химических свойств твердых тел (В.Г. Хлопин, Б.А. Никитин, К. Фаянс, Ф. Панет, О. Ган и др.).



Член-корреспондент
АН СССР Б.А. Никитин



Профессор А.П. Ратнер



Профессор И.Е. Старик

Последующие годы ознаменовались значительными событиями в развитии радиохимии: Э. Ферми с сотрудниками (1934–1938) получили искусственные радионуклиды при облучении нейтронами нерадиоактивных веществ; в Радиевом институте (Ленинград) в 1937 г. построен первый в Европе циклотрон, открыты деление ядер урана под действием нейтронов (О. Ган, Ф. Штрассман, 1939), искусственная изомерия атомных ядер (И.В. Курчатов и др., 1935), спонтанное

деление ядер урана (Г.Н. Флеров и А.К. Петржак, 1940), получены первые искусственные радиоактивные элементы – технеций (К. Перрье, Э. Сегре, 1937), аstat (Д. Корсон, К. Маккензи, Э. Сегре, 1940), плутоний (Г. Сиборг и др., 1940), нептуний (Э. Макмиллан, Ф. Эйблсон, 1940), прометий (Дж. Маринский, Л. Гленденин, Э. Корнелл, 1945).

В 1932 г. в Ленинграде состоялась первая Всесоюзная конференция по радиоактивности, организованная по инициативе Радиевого института. Были подведены итоги развития исследований по радиохимии в стране, предложена программа будущих научных исследований, и в первую очередь по изучению распределения радиоактивных веществ между жидкой и твердой фазами.

Внимание советских исследователей привлекли также и аномальные смешанные кристаллы, которые подчиняются закону Хлопина подобно истинным, несмотря на то что микро- и макрокомпоненты не обладают ни химическим, ни кристаллографическим сходством. Однако в отличие от истинных смешанных кристаллов аномальные кристаллы характеризует нижняя граница смешиваемости (работы В.Г. Хлопина, Б.А. Никитина, В.И. Гребенщиковой, А.Ф. Иоффе, М.С. Меркуловой).

Для объяснения этого необычного явления В.Г. Хлопин и Б.А. Никитин предположили, что в данном случае замещение в решетке макрокомпонента происходит не ион за ион, а целыми участками кристаллических решеток. Нижняя граница смешиваемости обусловлена необходимостью иметь в растворе какую-то минимальную концентрацию микрокомпонента для образования его собственной кристаллической решетки на поверхности кристалла.

Естественным развитием работ школы Хлопина является перенесение законов распределения, установленных для систем «жидкость – твердая фаза», на системы «газ – твердая фаза». Это было осуществлено Б.А. Никитиным. Для изучения распределения микрокомпонента между газовой и твердой фазами Б.А. Никитин применил радиоактивный газ радон и доказал, что радон распределяется между газовой фазой и изоморфным с ним гидратом сероводорода или гидратом двуокиси серы строго по закону изоморфизма.

Основываясь на полученных экспериментальных результатах и на общих теоретических представлениях, Б.А. Никитин сформулировал «правило аналогии», которое гласит: *если два*

вещества обладают сходными ван-дер-ваальсовыми силами и молекулы их сходны по размерам и форме, то они должны давать с третьим веществом аналогичные молекулярные соединения, обладающие близкой устойчивостью и способные образовывать друг с другом смешанные кристаллы. Таким образом был сформулирован Закон распределения для систем «газ – твердая фаза».

Новый период в развитии радиохимии связан с открытием ядерной эры. 2 декабря 1942 г. в Чикаго (США) под руководством Э. Ферми был запущен первый атомный реактор, содержащий 36,507 кг UO_2 и 5,617 кг металлического урана. Впервые была продемонстрирована возможность практического накопления делящегося плутония-239 при работе уран-графитового реактора. Вслед за этим в рамках Манхэттенского проекта в Хенфорде (США) созданы и запущены атомные реакторы-накопители для производства ^{239}Pu . В марте 1944 г. в США были выделены первые 50 мг ^{239}Pu , к августу – 51 г и к маю 1945 г. – килограммовые количества делящегося изотопа. 16 июля 1945 г. в 5 ч 30 мин на полигоне «Жорнада дель Муэрто» («Зона смерти») возле деревни Оскуро («Темная») близ Лос-Аламоса (США) осуществлено первое испытание ядерного заряда. 9 августа 1945 г. США взорвали атомную бомбу над г. Нагасаки (Япония) и тем самым стали единственным государством мира, применившим ядерное оружие против мирного населения другой страны. Такая позиция США заставила руководство СССР принять все меры и ликвидировать монополию на этот вид вооружения.

Под руководством академика И.В. Курчатова, наделенного исключительными полномочиями, началось создание атомной промышленности СССР. Перед радиохимиками встали две основные задачи: разработка технологии выделения, концентрирования и аффинажа урана, извлекаемого из отечественных руд, и разработка технологии выделения из облученного урана плутония-239 для создания атомного оружия.

Первая задача – разработка технологии выделения, концентрирования и аффинажа урана – была поручена Всесоюзному научно-исследовательскому институту химической технологии (ВНИИХТ). Можно представить себе масштаб производимых работ. Из письма Л.П. Берия товарищу И.В. Сталину от 6 января 1949 г. (протоколы заседаний технического совета специального комитета): «Для разведки урана по заданию Специального комитета в 1948 г. Министерством геологии было ор-

ганизовано свыше 200 специальных геологоразведочных партий и экспедиций с 12 отрядами самолетов, оснащенных сконструированными в 1948 г. новыми чувствительными радиометрическими приборами, позволяющими производить поиски радиоактивных руд с высоты 100–300 метров...». Впечатляли и вполне характерные требования: «Распоряжение СМ СССР Москва. Кремль. 25 сентября 1948 г. 1. Обязать директора Института физической химии Академии наук СССР т. Фрумкина... провести... исследовательские работы по технологии концентрации из сточных вод потребных элементов, очистки этих вод, регенерации содержащих в них продуктов, а также по выделению других элементов для практического использования в народном хозяйстве... Председатель Совета Министров Союза ССР И. Сталин». Был установлен срок на подготовку технического задания – 3 суток.

Вторая задача – разработка технологии выделения из облученного урана плутония-239 – была решена в кратчайший срок. Докладная записка академика И.В. Курчатова о пусковом опробовании промышленного уран-графитового реактора: «8 июня 1948 г. в 0 ч 30 мин после загрузки в “котел” 32,6 тонны урановых блоков в атомном реакторе началась цепная ядерная реакция в отсутствие охлаждающей воды... 10 июня в 19 ч после закладки в “котел” 72,6 тонны урана и после включения в технологические каналы воды... в реакторе началась цепная ядерная реакция. Это означало ... что первый советский промышленный уран-графитовый “котел” начал действовать...»

Учеными Радиевого института АН СССР был разработан метод осаждения для выделения плутония. Для проверки технологических параметров этого метода и наработки весовых количеств плутония в НИИ-9 (ныне Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов (ВНИИНМ) им. академика А.А. Бочвара) была использована полупромышленная установка, на которой ранее, в середине 1945 г., выделили первый в СССР и Европе концентрат плутония. В конце 1948 г. получены первые весовые количества плутония (300 мг) нужного качества. Необходимо отметить, что на этой установке проходили стажировку и учебу многие радиохимики различных научно-исследовательских институтов.

Большое теоретическое и практическое значение в связи с применением экстракционных процессов для выделения радиоактивных элементов из водных растворов получило разви-

тие нового направления – исследования процессов распределения радиоактивных веществ между двумя жидкими фазами.

В Советском Союзе изучение процессов экстракции применительно к проблемам радиохимии начато Б.А. Никитиным, В.М. Вдовенко и другими сотрудниками Радиевого института. Ученые подробно исследовали распределение нитратов урана, плутония, нептуния и некоторых осколочных элементов между эфирами и водными растворами и предложили экстракционную схему полной переработки облученного урана с применением в качестве экстрагента взрывобезопасной смеси дибутилового эфира с четыреххлористым углеродом (В.М. Вдовенко и др.). В дальнейшем были разработаны как схемы полной переработки урановых блоков, так и частные схемы, применяемые для выделения отдельных радионуклидов с использованием более эффективных экстрагентов – трибутилфосфата, алкилфосфорных кислот, монокарбоновых алифатических кислот, алифатических аминов. М.Ф. Пушленков, В.Б. Шевченко и др. разработали схемы переработки облученных блоков на основе смесей трибутилфосфата с четыреххлористым углеродом и гидрированным керосином. Об этих работах было доложено на Второй и Третьей международных конференциях по мирному использованию атомной энергии (Женева).

Экстракционные методы были применены для выделения и рафинирования урана и некоторых других элементов из концентратов и промышленных отходов с помощью органических производных фосфорной кислоты, а также алифатических аминов (Б.Н. Ласкорин, Н.П. Галкин). Сейчас данные методы широко применяют в аналитической химии в качестве методов концентрирования следовых количеств элементов, выделения радиоэлементов без носителя, разделения осколочных элементов (В.М. Вдовенко, Г.И. Яковлев, А.С. Кривохатский, Н.Е. Брежнева).

В работах советских исследователей широко освещаются основные проблемы экстракции: фазовые соотношения в системах с органическим растворителем; комплексообразование экстрагируемых солей с органическими кислородсодержащими растворителями и хелатами, а также трибутилфосфатом и другими производными фосфорной кислоты; анионное комплексообразование при экстракции алифатическими аминами; химизм экстракции неорганических кислот; влияние состава и структуры водного раствора на коэффициент распределе-

ния; роль высаливания; термодинамика процессов распределения; влияние разбавителей на коэффициент распределения и синергетический эффект; использование метода распределения в целях исследования комплексообразования в водных растворах и другие вопросы (В.М. Вдовенко, В.В. Фомин, А.В. Николаев, И.П. Алимарин, В.И. Кузнецов, О.Я. Самойлов, С.М. Карпачева, Ю.А. Золотов, А.А. Липовский, В.Б. Шевченко, Д.Н. Суглобов).

В радиохимии исключительно важную роль играет явление адсорбции. Советские радиохимики установили основные закономерности сорбции радиоизотопов широким кругом адсорбентов (стеклами, полярными кристаллами, почвами, глинами, бумагой, углем, синтетическими смолами), выяснили роль pH, природы, валентности и концентрации обменивающихся ионов, состава раствора, природы адсорбента. Полную количественную теорию адсорбции на полярных кристаллах разработал А.П. Ратнер. Он же предложил классификацию адсорбции, основанную на разграничении видов адсорбции по местонахождению сорбируемых ионов.

Особенно широкий размах получили исследования адсорбции после синтеза органических ионообменников (ионообменных смол), которые значительно расширили возможности практического применения процессов ионного обмена в радиохимии (Б.П. Никольский, Б.Н. Ласкорин, А.М. Трофимов, В.И. Парамонова).

Современную радиохимию нельзя представить себе без ионного обмена, в частности без ионообменной хроматографии на смолах, бумаге, неорганических ионообменниках, так как он применяется в самых различных ее областях в масштабах от ультрамикрoанализа до крупных промышленных установок. В настоящее время методом ионного обмена успешно решены многие препаративные и технологические задачи: получение радиоактивных индикаторов высокой радиохимической чистоты без носителя, концентрирование искусственных радиоактивных изотопов из атмосферных осадков и сбросных вод и др. Особое значение имеют ионный обмен и хроматография в аналитической химии радионуклидов. Советские химики выполнили работы по качественному и количественному анализу смесей лантаноидов и трансурановых элементов (А.П. Виноградов, Д.И. Рябчиков, П.Н. Палей, К.В. Чмутов, И.В. Тананаев).

Значительное число работ посвящено применению ионообменной хроматографии для анализа продуктов ядерных реакций. Разработаны экспрессные методы группового и внутригруппового разделения почти всех элементов периодической системы. При этом наряду с ионообменной хроматографией успешно применяют другие виды хроматографии – комплексообразовательную, распределительную и бумажную. Особенно интересные результаты достигнуты методом комплексообразовательной хроматографии.

Одним из очень важных применений ионного обмена является исследование состояния радионуклидов в растворе (процессов комплексообразования, коллоидообразования, протолитических процессов). Метод ионного обмена для изучения комплексных соединений наиболее изучен. В Советском Союзе его применяли для исследования процессов комплексообразования радионуклидов преимущественно школы московских и ленинградских химиков (Б.П. Никольский, К.В. Чмутов, А.Д. Гельман, В.В. Фомин, В.И. Парамонова, А.М. Трофимов, Д.И. Рябчиков). Весьма обширные исследования по комплексообразованию ряда трансурановых элементов с применением методов катионного и анионного обмена выполнили И.И. Черняев, А.Д. Гельман.

Большой комплекс классических работ выполнен в Радиовом институте (Санкт-Петербург). Основные разделы этих работ: распределение радиоактивных веществ в гетерогенных системах (Б.П. Никольский, В.И. Гребенщикова, М.С. Меркулова, В.Р. Клокман и др.); адсорбция радионуклидов на различного рода осадках (А.П. Ратнер); состояние микроколичеств радионуклидов в растворах (И.Е. Старик). Исследование явления соосаждения в радиохимии успешно проводилось академиком В.И. Спицыным и продолжается ныне членами-корреспондентами РАН И.В. Мелиховым и Н.Б. Михеевым, в том числе для изучения химических свойств трансплутониевых элементов в низших состояниях окисления.

Общие вопросы химии комплексных соединений радиоактивных элементов широко изучались с помощью современных физических и химических методов. Эти исследования способствовали познанию многих закономерностей, определяющих поведение урана, трансурановых и некоторых других элементов в различных условиях (И.И. Черняев, А.А. Гринберг, В.И. Спицын, Н.П. Галкин, И.В. Тананаев, В.М. Вдовенко, А.Д. Гельман).

Советские химики внесли большой вклад в развитие радиохимического анализа. Его основы в Советском Союзе были заложены в трудах В.Г. Хлопина, А.Е. Полесицкого, И.Е. Старика и особенно А.П. Виноградова. Разработаны методы анализа и выделения продуктов деления тяжелых ядер и радионуклидов, образующихся при нейтронном и других видах облучения (Б.В. Курчатов, Ю.М. Толмачев, В.П. Шведов, Н.Е. Брежнева). Важные результаты были достигнуты в разработке систематического анализа радионуклидов, и в частности продуктов деления, ионообменным и хроматографическим методами. Советские радиохимики успешно решили задачу разработки методов анализа содержания радиоизотопов в горных породах, природных водах и других объектах для нужд геологии.

Наряду с разработкой общих и методических вопросов советские радиохимики изучали химические свойства отдельных радионуклидов.

Радиохимия первоначально сводилась к химии всего нескольких известных элементов, обладающих радиоактивностью (Po, Rn, Pa, Ac, Th, Pu, Am, U и др.). Сюда надо добавить также несколько радионуклидов висмута и свинца, обнаруженных в радиоактивных семействах актиния, тория и урана. Несмотря на первоначальную малодоступность большинства из них, интерес к радиоактивности и химии радионуклидов не угасал, и в сравнительно короткий срок были получены многие данные о физико-химических свойствах ряда радионуклидов.

Работы советских радиохимиков этого периода внесли важный вклад в химию полония, радия, радона и во многом являются основополагающими. Здесь следует, прежде всего, указать на работы по химии полония, выполненные по инициативе и под руководством В.Г. Хлопина. Это ранние исследования валентных состояний полония методом изоморфной сокристаллизации, приведшие к установлению факта существования полонидов щелочных металлов и органических производных двухвалентного полония, а также солей шестивалентного полония — полонатов. Позднее были проведены исследования валентных состояний полония электрохимическим методом. Результаты этих работ совпали с данными, полученными значительно позднее при непосредственном изучении химических свойств полония на миллиграммовых количествах.

Результативными являлись работы по химии радия. Удалось приготовить молекулярные соединения благородных газов, в том числе радона, и осуществить с их помощью химическое разделение благородных газов (Б.А. Никитин). Этой работой была окончательно доказана неправильность старых представлений о полной химической инертности элементов нулевой группы периодической системы Д.И. Менделеева.

Большое значение имели исследования Б.П. Никольского, В.М. Вдовенко, Д.М. Зива, Ю.В. Дубасова и Г.С. Синицына по химии актиния, электрохимии и химии полония и радия.

Начиная с 1940-х гг. в связи с открытием деления ядер и появлением возможности использования ядерной энергии центр тяжести химических исследований переместился в область изучения тория и урана. Масштабы исследований были таковы, что за 15–20 лет эти элементы перешли в разряд наиболее изученных в химическом отношении элементов периодической системы.

Использование ускорителей и ядерных реакторов позволило осуществить искусственный синтез новых элементов. Таблица Д.И. Менделеева пополнилась новыми элементами тяжелее урана.

Особо следует отметить открытие коллективом советских ученых под руководством Г.Н. Флерова изотопов нового элемента 104, названного в честь крупнейшего советского физика И.В. Курчатова курчатовием (впоследствии в 1997 г. переименован в резерфордий). Впервые это было объявлено на Международном конгрессе по ядерной физике в Париже, который проходил в июле 1964 г. Большой вклад внесен этим же коллективом в изучение изотопов элемента 102 и других трансурановых элементов.

В настоящее время уже накоплен огромный экспериментальный материал по химии трансурановых элементов. Особенно большое внимание при этом уделялось химическим свойствам их комплексных соединений, которые играют определяющую роль в методах выделения радиоэлементов из массы сопутствующих элементов. В Советском Союзе интересные работы в области химии трансурановых элементов выполнили Г.Н. Яковлев, А.Д. Гельман, В.И. Гребенщикова, В.М. Вдовенко, И.В. Тананаев, А.А. Липовский, М.П. Ковальская, Т.В. Ковалева и др.

Радиохимия чрезвычайно обогатила многие естественные науки. Из нее выделились такие области знания, как химия

ядерных процессов, изучающая химические изменения, которые сопровождают превращение ядер атомов, входящих в молекулы и кристаллические решетки (А.Н. Несмеянов, А.Н. Мурин, В.Д. Нефедов, Б.Г. Дзантиев), а также радиационная химия (Н.А. Бах, В.И. Спицын). Метод радиоактивных индикаторов, применявшийся вначале в радиохимическом анализе, проник в другие области химии, в биологию, физику, геологию, предоставив исследователям такие возможности, о которых раньше не приходилось и мечтать. Особенно тесно с развитием радиохимии связан прогресс в геохимических исследованиях. Эта взаимосвязь обусловлена тем, что геохимия радиоактивных изотопов всегда была в определенном смысле природной лабораторией радиохимии; развиваемые в радиохимических исследованиях методы находили широкое практическое применение в геохимии. Уже в первых радиохимических исследованиях, выполненных в России, содержались ценные для геохимических исследований разработки. После организации в 1922 г. в Советском Союзе Радиового института особенно четко начинает проявляться творческая связь двух наук в исследованиях крупнейших ученых нашего времени – основателя отечественной радиохимии В.Г. Хлопина и основателя отечественной геохимии В.И. Вернадского.

Открытый В.Г. Хлопиным и развитый его учениками закон распределения микрокомпонента между твердой и жидкой фазами сыграл существенную роль в изучении многих геохимических процессов. На основе этих исследований были поняты особенности образования некоторых месторождений радиоактивных минералов, оценены возможности извлечения микрокомпонентов из природных растворов и т.п.

В.Г. Хлопин философски понимал процесс развития науки и формирования нового знания, включающий две взаимодополняющие, но противоположные тенденции: деление науки на специализированные области знания и интегрирование результатов смежных областей науки для достижения единого знания.

Применение методов изучения физико-химического состояния радиоактивных изотопов в растворах и твердых телах в геохимических исследованиях позволило понять закономерности распределения радиоактивных изотопов в гидросфере и в различных типах геологических формаций (минералы, породы, осадки).

С помощью метода меченых атомов, примененного ранее В.Г. Хлопиным и М.С. Меркуловой для определения поверхности кристаллических суспензий, удалось вычислить поверхность таких геологических объектов, как минералы, морские и океанические осадки и т.п. Меченые атомы используют в геохимических исследованиях также для определения подвижности изотопов в твердых телах, установления предельной выщелачиваемости изотопов, при изучении геохимических процессов миграции, осаждения и т.п.

Весьма важны для геохимии развиваемые в радиохимии методы определения ультрамалых количеств радиоизотопов (радиохимический анализ). С их помощью были разработаны геохимические методы поисков полезных ископаемых. Много сделано для решения проблем геохронологии (И.Е. Старик, А.П. Виноградов, В.И. Баранов, З.К. Герлинг, А.И. Тугаринов, Л.В. Комлев и др.). Особенно следует подчеркнуть метод изотопного разбавления, открытый независимо друг от друга Д. Хевеши и И.Е. Стариком, методы сокристаллизации, метод носителей.

Советские ученые блестяще справились с разработкой промышленных химических методов получения необходимого количества делящихся веществ. Очень быстро были решены все вопросы, связанные с радиохимической технологией, и обеспечены условия, необходимые для создания атомной бомбы, испытанной в 1948 г. Большая заслуга в развитии советской радиохимии принадлежит крупнейшему советскому ученому И.В. Курчатову. Научно-организационная работа успешно решалась специально созданным правительственным органом, который возглавляли Б.Л. Ванников, А.П. Завенягин, В.А. Малышев, М.Г. Первухин и Е.П. Славский.

Кроме того, было организовано производство изотопов, а в настоящее время налажен регулярный выпуск изотопов, меченых соединений и источников ядерных излучений в объемах, в основном удовлетворяющих запросы народного хозяйства, научно-исследовательских институтов, медицины и позволяющих экспортировать изотопную продукцию в ряд стран мира.

Выпускаются почти все радиоактивные и стабильные изотопы, имеющие практическое значение, в том числе освоен выпуск в больших количествах таких радиоактивных изотопов, как ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{32}P , ^{131}I , стабильных изотопов ^{10}B , ^{15}N , ^{13}C и др.

Для нужд народного хозяйства освоено производство меченых соединений, в том числе биологически активных веществ (аминокислот, пуриновых и пиримидиновых оснований, нуклеотидов, сахаров и стероидных гормонов), средств защиты растений (гербицидов, инсектофунгицидов, инициаторов роста), препаратов для лечения и диагностики.

На основе производства радиоактивных изотопов освоен выпуск большой номенклатуры высококачественных источников ядерных излучений для приборов контроля технологических процессов, для снятия электростатического заряда, гамма-терапии, контроля дозиметрической и радиометрической аппаратуры. Создаются малые энергетические установки, в которых источником тепла являются радиоактивные изотопы. Это очень простые установки небольшой электрической мощности – обычно 5–50 Вт, которые работают с прямым преобразованием тепла, выделяющегося при радиоактивном распаде, в электрическую энергию. В одной из них (метеорологической установке «Бета-1») используется церий-144.

С середины 1950-х гг. при тесном сотрудничестве специалистов ВНИИНМ, ВНИИХТ, Радиевого института им. В.Г. Хлопина и ПО «Маяк» проводились исследования по созданию экстракционного метода переработки облученных урановых блоков с использованием ТБФ (трибутилфосфата) и новых сорбентов. В результате этих работ была создана оригинальная экстракционно-сорбционная технология, успешно внедренная на заводе.

Усилия радиохимиков-аналитиков Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) АН СССР, ВНИИНМ, ПО «Маяк» и Радиевого института были направлены на изучение химических свойств малоизвестных тогда плутония и нептуния, разработку эффективных методов их выделения и глубокой очистки от осколочных радионуклидов. Создавались высокочувствительные методы их определения в растворах сложного состава: радиометрические, спектральные, электрохимические, люминесцентные и др. Не менее важной являлась проблема контроля содержания микропримесей в металлическом уране. С этой целью была выполнена работа по повышению чувствительности прямых методов определения примесей (главным образом спектральных и электрохимических), одновременно разрабатывались экстракционные и сорбционные методы концентрирования. Результаты этих исследований обобщены А.П. Вино-

градовым в докладе «Физико-химические методы контроля производства урана» на первой Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в 1955 г.

В 1959 г. в Москве состоялся VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Пленарный доклад А.П. Виноградова «Основные проблемы радиохимии» явился, по сути, итогом глубоких раздумий о радиохимии как науке, истории ее развития, достижениях и возможностях и, главное, о проблемах, которые необходимо решать в предстоящие годы. Среди этих проблем были названы химия атомного горючего и делящихся материалов, экстракционные и сорбционные методы в радиохимическом производстве, радиоактивные отходы и последствия ядерных испытаний, роль радиоактивных изотопов в науке и технике, синтез дальних трансурановых элементов и др.

В решении этих проблем большой и важный цикл исследований был связан с теорией и практическим использованием экстракционных процессов в радиохимии: здесь следует отметить работы академиков Ю.А. Золотова, Б.Н. Ласкорина, Б.Ф. Мясоедова и др., членов-корреспондентов АН СССР В.В. Фомина и В.М. Вдовенко, а также А.М. Розена, М.Ф. Пушленкова, В.С. Шмидта, Л.Н. Лазарева, А.С. Соловкина и др. В Институте электрохимии АН СССР (ИЭЛАН) был выполнен важный цикл исследований, направленный на повышение технологической и экологической безопасности процессов переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), связанный с потенциальной взрывоопасностью используемых в экстракционной технологии водно-органических смесей. Были получены данные о кинетике процессов термохимического окисления ТБФ в углеводородных разбавителях, содержащих азотную кислоту в открытых и замкнутых системах, выявлены основные факторы, влияющие на возникновение и развитие окислительно-восстановительных процессов, определено влияние продуктов радиолитического распада ТБФ и растворителей на эффективность экстремальных процессов.

Важные результаты были получены при синтезе и изучении свойств новых сорбентов для радиохимических технологий (Б.Н. Ласкорин, Б.П. Никольский, В.И. Парамонова, Е.А. Филиппов и др.). В Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН) под руководством члена-корреспондента АН СССР К.В. Чмутова определены сорбционные и радиационные свойства ряда органических

и неорганических сорбентов с различными функциональными группами, в том числе макропористые винилпиридиновые аниониты. Эти результаты стали научной основой разработки сорбционного аффинажа нептуния и плутония на радиохимических предприятиях.

Продолжались исследования по химии комплексных соединений актинидов (Н.Н. Крот, Д.Н. Суглобов, Р.Н. Щелоков и др.), процессов α -радиолиза в водных и органических растворах, используемых в технологии переработки облученных материалов, влияние радиационно-химических процессов на поведение актинидных элементов (РАН А.К. Пикаев, М.В. Владимирова, В.Я. Васильев). В Институте электрохимии Академии наук СССР (ИЭЛ АН) для оптимизации экстракционной технологии переработки ОЯТ была разработана методология подбора разбавителей и экстрагентов с повышенным ресурсом работы в условиях радиационных воздействий с целью сокращения объемов наиболее опасных органических радиоактивных отходов.

Во ВНИИНМ под руководством З.В. Ершовой предложена технология выделения полония-210, основанная на самопроизвольном осаждении полония из растворов на порошках меди или висмута. Успешные результаты получения больших количеств полония на опытной установке позволили на одном из объектов министерства наладить его промышленное производство. Проводился большой объем работ по синтезу твердых соединений полония, исследованию их физико-химических свойств с целью подбора термо- и радиационно стойких соединений, способных к длительному использованию в качестве материала для различного рода источников α -излучения. Позднее изотопные источники тепла на основе полонида иттрия, синтезированного в институте, использовались в лунных программах. За цикл работ по получению и исследованию свойств соединений полония З.В. Ершова в 1967 г. удостоена премии АН СССР им. В.Г. Хлопина.

В ИФХ РАН по инициативе и под руководством В.И. Спицына и А.Ф. Кузиной начались работы по изучению химических и физико-химических свойств технеция, к тому времени мало известного. На первом этапе ставилась задача разработать эффективные методы его концентрирования и извлечения из ОЯТ, а также исследования его химических свойств. В результате впервые была создана и внедрена на ПО «Маяк» технология выделения технеция в виде пертехнетата калия, полу-

чены граммовые количества металла в виде образцов проволоки, королек и сплавов, а также изучены его свойства.

Важной областью применения технеция стал синтез и исследование металлизированных катализаторов на его основе. Под руководством В.И. Спицына и Г.Н. Пироговой разработаны гетерогенно-каталитические способы гидрогенизации бензола в циклогексан, гидрирования ангидридов, превращения алифатических углеводов, разложение алифатических спиртов на водород и соответствующий альдегид и т.д. Проводились исследования по координационной химии технеция, в первую очередь структурных особенностей его кластерных соединений (С.В. Крючков). В настоящее время в институте проводятся исследования в области поведения технеция в объектах окружающей среды, а также его трансмутации в устойчивые нуклиды рения (В.Ф. Перетрухин).

В 1944 г. Г. Сиборг предложил концепцию актинидов, согласно которой элементы с атомными номерами 89–103 объединяются в актинидное семейство, аналогичное лантанидному. Это позволило провести идентификацию и выделение кюрия, а несколько позже в этом же году – америция. Вслед за этим были получены берклий (1949) и калифорний (1950), а позднее из продуктов ядерного подземного взрыва выделены эйнштейний (1952) и фермий (1953). В настоящее время с использованием атомных реакторов многие из трансурановых элементов производятся в мире в больших количествах: плутоний – тонны; нептуний, америций и кюрий – килограммы; калифорний – граммы; эйнштейний – миллиграммы.

Известно, что для оптимального функционирования ториевого гомогенного ядерного реактора необходимо периодическое выделение промежуточного радионуклида – протактиния-233, что, в свою очередь, требовало исчерпывающих знаний его химических свойств. При активном участии Б.Ф. Мясоедова в 1960-х гг. был выполнен важный в теоретическом и практическом отношении комплекс работ по изучению химии этого элемента, установлены закономерности его поведения в различных экстракционных и сорбционных системах, детально определен состав и строение комплексных соединений протактиния со многими неорганическими и органическими аддентами. В результате была создана технологическая схема выделения протактиния из урановой руды и впервые в СССР получены большие количества этого элемента. За цикл работ, обобщенных в монографии «Аналити-

ческая химия протактиния», в 1974 г. Б.Ф. Мясоедов, А.С. Пальшин и А.В. Давыдов удостоены Президиумом АН СССР премии им. В.Г. Хлопина.

Большой вклад в изучение химических свойств актинидов в экстремальных и неустойчивых состояниях окисления внесли советские радиохимики. В 1967 г. Н.Н. Кротом и А.Д. Гельман было открыто семивалентное состояние окисления у нептуния, плутония и америция в щелочных растворах. Изучены реакции их получения и свойства твердых соединений. Из новых окислительно-восстановительных реакций следует отметить ранее не известные реакции диспропорционирования нептуния (VI) и америция (VI), обнаружение достаточно устойчивого семивалентного нептуния, который является сильным окислителем не только в щелочных, но и в кислых средах.

На основании полученных данных о свойствах нептуния, плутония и америция в семивалентном состоянии был сделан важный вывод о том, что 5f-элементы не проявляют существенного сходства с элементами VII группы как главной, так и побочной подгруппы во всех степенях окисления, включая +7. Недавно получены первые данные о возможности существования плутония в восьмивалентном состоянии окисления в щелочных растворах при озонировании Pu(VI).

В ГЕОХИ РАН под руководством Б.Ф. Мясоедова разработаны методы стабилизации америция в степенях окисления (II) и (IV) и берклия (IV) в органических и водных растворах в присутствии различных комплексообразователей. Н.Н. Крот, В.Ф. Перетрухин, Е.А. Ерин и др. (ИФХЭ РАН, Научно-исследовательский институт атомных реакторов (НИИАР)) получили кюри в результате β -распада ^{242}Am . Были определены величины окислительных потенциалов пар Np(VII)/Np(VI), Pu(VII)/Pu(VI), Np(VI)/Np(V), Pu(VI)/Pu(V), Am(VI)/Am в щелочных растворах, имеющие большое значение для разработки методов выделения актинидов из щелочных радиоактивных отходов. Разработка методов стабилизации трансплутониевых элементов в низших степенях окисления принадлежит Н.Б. Михееву и др. (ИФХЭ РАН).

Большой вклад в изучение окислительно-восстановительных реакций ионов урана, нептуния, плутония, а также некоторых продуктов деления (технеция, родия, рутения, палладия) в различных водных растворах внес В.С. Колтунов с сотрудниками. Ими изучено более ста окислительно-восста-

новительных реакций, в частности восстановление ионов плутония и нептуния железом (II), ураном (IV), ванадием (IV), пероксидом водорода, гидразином, гидроксиламином, аскорбиновой, сернистой и азотистой кислотами, окисление урана (IV), ионов нептуния и плутония железом (III), ванадием (V), ионами марганца, реакции диспропорционирования ионов плутония и нептуния и др. Полученные результаты позволили существенно повысить эффективность действующего технологического процесса выделения урана и плутония из ОЯТ. За цикл работ по теоретическим основам и результатам практического использования окислительно-восстановительных реакций в экстракционной технологии В.С. Колтунов в 1986 г. удостоен премии АН СССР им. В.Г. Хлопина. На базе этих работ в ИФХЭ РАН выполнена серия исследований по применению гетерогенного катализа для стабилизации урана, нептуния и плутония в заданных степенях окисления, а также каталитического разложения органических компонентов радиоактивных отходов (Н.Н. Крот, В.П. Шилов и др.). В результате разработаны и действуют до настоящего времени процессы получения U(IV) и разложения оксалатных маточных растворов.

Под воздействием собственного α -излучения, а также в результате β - и γ -излучения других радиоактивных элементов ионы актинидов способны претерпевать окислительно-восстановительные превращения. В ИФХЭ РАН были выполнены систематические исследования радиационно-химических превращений ионов урана, нептуния, плутония, америция, кюрия и транскюриевых элементов в водных растворах (А.К. Пикаев, В.П. Шилов и др.). В 1954 г. в лаборатории измерительных приборов ЛИПАН (так в то время назывался Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт») начаты работы по синтезу новых сверхтяжелых трансурановых элементов конца периодической системы Д.И. Менделеева. Этими работами руководил тогда еще член-корреспондент АН СССР, а впоследствии академик Г.Н. Флеров. Радиохимикам предстояло разработать новые экспрессные методы выделения и идентификации синтезируемых на циклотроне атомов новых элементов с атомными номерами 100–104, а также изучить их химические свойства. Работы по синтезу сверхтяжелых элементов затем продолжены в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) в Дубне, где был построен самый большой в мире циклотрон для

ускорения многозарядных ионов, вплоть до урана. Эти работы успешно продолжают в Дубне в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова (ЛЯР ОИЯИ) и в настоящее время. Синтез новых элементов, оптимизация методов их получения, изучение их свойств остаются актуальными направлениями современной радиохимии. Признавая большой вклад ЛЯР ОИЯИ в работы по синтезу новых элементов, Международный союз по теоретической и прикладной химии присвоил элементу 105, впервые синтезированному в Дубне, название дубний. В последнее время в ЛЯР ОИЯИ совместно с Ливерморской национальной лабораторией (США) под руководством академика Ю.Ц. Оганесяна были синтезированы новые элементы с $Z = 113$ – 116 и 118 в реакциях, в которых титановая мишень, содержащая тонкий слой оксидов ^{242}Pu , ^{244}Pu , ^{243}Am , ^{245}Cm , ^{248}Cm или ^{249}Cf ($0,35 \text{ мг/см}^2$), подвергалась на циклотроне облучению ускоренными ионами ^{48}Ca .

К сожалению, именно в 40–70-х гг. XX в. в результате, прежде всего, производства делящихся материалов, связанного с переработкой облученного урана и накоплением высокорадиоактивных отходов, испытанием ядерного оружия, развитием атомных электростанций, транспортных средств с атомными силовыми установками, искусственные радионуклиды, в том числе изотопы актинидных элементов, начинают поступать в биосферу.

Начиная с 1955 г. во всем мире широко развивается такая ветвь радиохимии, как изучение радиоактивных загрязнений внешней среды. При Организации Объединенных Наций создан Научный комитет по действию атомной радиации, в задачу которого входит обобщение материалов по радиоактивным загрязнениям внешней среды. В течение 1958–1963 гг. советские ученые представили в Научный комитет более 150 работ. Ими были исследованы радиоактивные загрязнения воздуха, осадков, почвы, пресных и океанических вод, растений, пищевых продуктов и живых организмов. Для этой цели развиты и созданы новые точные радиохимические методы, позволяющие определять даже крайне малое содержание радиоактивных продуктов деления в изучаемых объектах. Данные, полученные в результате исследований, дали возможность установить некоторые закономерности миграции продуктов деления во внешней среде. Большое внимание при этих исследованиях уделялось дозиметрической оценке радиоактив-

ных загрязнений, а также вопросу о действии малых доз радиации на живой организм.

Радиохимические исследования внешней среды свидетельствовали о нарастающей радиационной опасности вследствие ядерных испытаний. Наибольшая доля (~95%) в поступление техногенных радионуклидов в окружающую среду приходится на ядерные испытания в атмосфере, которые достигли максимального уровня в 1963 г. и составили ~7% годовой дозы облучения за счет естественной радиоактивности (в настоящее время она составляет менее 1%). Всего на полигонах мира с 1945 г., по данным НКДАР ООН, осуществлено 543 ядерных взрыва в атмосфере и 1876 подземных взрывов суммарной мощностью 440 и 90 Мт соответственно. Сильное радиоактивное загрязнение окружающей среды принесли ядерные испытания, проведенные США и СССР в атмосфере. Кроме того, в России был произведен 81 ядерный взрыв в промышленных целях, в том числе для сейсморазведки, строительства, интенсификации добычи нефти и т.д. Некоторые из них, например «Кристалл» (1947) и «Кратон-3» (1978) в Якутии, сопровождались выбросами в атмосферу паро- и газообразных радиоактивных продуктов, включая небольшие количества плутония. При испытаниях ядерного оружия в окружающую среду выброшены значительные количества урана, плутония, продуктов деления, которые в виде аэрозолей и газов распространялись на большие расстояния и обусловили техногенный радиоактивный фон на поверхности Земли, особенно в северном полушарии. В настоящее время в различных странах мира плотность загрязнения наиболее опасным радионуклидом – плутонием – составляет (в Бк/м²): в Германии – 67, Ирландии – от 33 до 127, Великобритании – от 33 до 122, Украине (зона 30 км Чернобыльской АЭС) – до 3700, в Японии – 90, в районе Ленинградской АЭС – от 114 до 262, Белоярской АЭС – от 116 до 183, ПО «Маяк» – до 1400.

В 1963 г. заключен международный Договор о запрещении испытаний ядерного оружия в трех средах. В связи с этим дальнейшие усилия по радиохимическому изучению радиоактивности внешней среды в большой степени связываются с проблемой захоронения радиоактивных отходов, образующихся в результате использования ядерной энергии в мирных целях.

ГЛАВА 5. ПРИКЛАДНАЯ РАДИОХИМИЯ

Промышленное освоение производства атомной энергии началось с момента пуска в 1954 г. в Обнинске первой атомной станции мощностью 5 МВт. По данным Международного агентства по атомной энергии (ИАЕА), в момент чернобыльской катастрофы в мире функционировало 417 атомных энергоблоков, расположенных в 26 странах и производящих 285 ГВт электроэнергии. В настоящее время доля электроэнергии, произведенной на АЭС в России, составляет ~6% от мировой. При работе в штатном режиме АЭС в экологическом отношении менее опасны по сравнению с тепловыми станциями, работающими на угле. Работа на АЭС связана с выбросом в атмосферу некоторых количеств долгоживущих радионуклидов. В целом вклад ядерной энергетики составил ~0,1% от дозы, обусловленной природной радиоактивностью, в первой половине 1980-х гг. и ~1% – в 2000 г. Наиболее крупная радиационная авария случилась 26 апреля 1989 г. на Чернобыльской АЭС. В окружающую среду было выброшено более 50 МКи радионуклидов, в результате чего произошло значительное по масштабу радиоактивное загрязнение природной среды, главным образом европейской части бывшего СССР.

Аварии на АЭС происходили и в других странах. Одна из них – крупнейшая утечка жидкого натрия на реакторе «Мондзю» (Япония) в 1995 г., которая практически приостановила все работы на мощных бриддерах, в первую очередь «Феникс» и «Супер Феникс» (Франция).

Второй по масштабам выбросов радионуклидов ^{134}Cs , ^{137}Cs и ^{131}I в окружающую среду стала авария на АЭС «Фукусима» в Японии. По оценкам агентства по атомной безопасности (МАГАТЭ), выброс ^{137}Cs из трех реакторов составил 770 ПБк, по оценкам ТЕРСО, – в два раза меньше. Насколько можно судить по представленным картам радиоактивного загрязнения района Фукусимы изотопом ^{137}Cs , распространение загрязнения от источника (реакторов станции) обусловлено в основном ветровым переносом. По оценкам, площадь загрязненной территории составляет по меньшей мере 13 000 км².

Существенный вклад в радиоактивное загрязнение окружающей среды вносит переработка облученных блоков урана и ОЯТ. При этом в биосферу поступают, так же как и при испытании ядерного оружия, долгоживущие нуклиды транс-

урановых элементов. Производство оружейного плутония в СССР началось с пуском первого промышленного ядерного реактора. Прямоточная система охлаждения первых промышленных реакторов, а также несовершенства технологии привели к загрязнению оз. Кызыл-Таш и р. Теча. В 1957 г. произошел взрыв одного из хранилищ высокоактивных жидких отходов, приведший к выбросу в окружающую среду радионуклидов ($2 \cdot 10^6$ Ки) и образованию сравнительно узкого, но длинного (~100 км) восточноуральского радиоактивного следа.

С целью снижения экологической опасности на ПО «Маяк» начиная с 1987 г. проводится переработка высокоактивных отходов в фосфатное стекло. Разработана технология фракционирования, позволяющая выделить, сконцентрировать и передать на остекловывание фракцию долгоживущих осколочных элементов, а основной объем отходов перевести в разряд среднеактивных с последующим их цементированием или битумированием.

До 1982 г. многие страны, в том числе США, Великобритания, Япония, Франция и др., осуществляли сброс в различные районы океана жидких и твердых отходов низкого и среднего уровня. Так, в морях Арктики захоронены твердые радиоактивные отходы (не менее 15,5 кКи), семь реакторов с топливом общей активностью 2,3 МКи, девять реакторов без топлива с активностью 0,1 МКи, а также слиты жидкие радиоактивные отходы (около 12,3 кКи). В морях Дальнего Востока захоронены твердые (6 кКи) и жидкие (около 12,3 кКи) радиоактивные отходы.

Из других источников поступления техногенных радионуклидов в окружающую среду следует включить аварии на спутниках, имеющих радиоактивные источники тока (SNAP-9А, США, а также «Космос-954», СССР), аварии на атомных лодках (АПЛ «Комсомолец» в 1989 г. и «Курск» в 2003 г.); потери радиоизотопных источников, и даже ядерных бомб (США, Испания, Гренландия, 1974 г.). Загрязнению Мирового океана способствовала и авария на АЭС «Фукусима», где утечка радиоактивной воды происходила непосредственно в Тихий океан.

Несанкционированное захоронение и затопление радиоактивных отходов, слив радиоактивных растворов с надводных и подводных судов с атомными силовыми установками в различных акваториях Мирового океана, техногенные аварии —

все это сделало техногенные радионуклиды постоянным и очень опасным экологическим фактором.

Начиная с 1970-х гг., когда глобальный характер последствий деятельности человека на планете был осознан, одним из важнейших аспектов обеспечения устойчивого развития цивилизации становится сохранение среды обитания.

5.1. Обращение с радиоактивными отходами

Эксплуатация и вывод из эксплуатации атомных электростанций и объектов, осуществляющих ядерный топливный цикл с целью получения и накопления плутония, надводных и подводных судов с атомными силовыми установками, использование радиоактивных веществ в производственных, научно-исследовательских и медицинских целях, а также испытания ядерного оружия, радиационные аварии и реабилитация территорий, загрязненных радиоактивными веществами, неизбежно приводят к образованию радиоактивных отходов (РАО).

Согласно Санитарным правилам обращения с радиоактивными отходами (СанПиН 2.6.6.11-7, 2005), РАО подразделяются по агрегатному состоянию на жидкие, твердые и газообразные, по уровню радиоактивности – на низко-, средне- и высокоактивные (табл. 5.1). В настоящее время введено понятие «очень низкоактивные отходы» (ОНАО).

Таблица 5.1. Критерии отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам

Категория	Удельная активность, Бк/г		
	β	α	Трансурановые элементы
ОНАО	$< 10^3$	$< 10^2$	< 10
НАО	10^3-10^4	10^2-10^3	$10-10^2$
САО	10^4-10^7	10^3-10^6	10^2-10^5
ВАО	$> 10^7$	$> 10^6$	$> 10^5$

В Республике Беларусь общие требования к обеспечению безопасности при обращении с радиоактивными отходами регламентируются Нормами и правилами по обеспечению ядерной и радиационной безопасности «Безопасность при обращении с радиоактивными отходами. Общие положения»

(Постановление МЧС РФ от 28.09.2010 № 47 (02300)). В соответствии с этими нормами обращение с РАО – это «виды деятельности, связанные со сбором, сортировкой, обезвреживанием, хранением, переработкой, кондиционированием, перевозкой, долговременным хранением и (или) захоронением РАО».

5.2. Источники образования радиоактивных отходов атомных электростанций

После пуска в России в 1954 г. первой в мире Обнинской атомной электростанции мощностью 5000 кВт развернулся крупный инженерный эксперимент, в ходе которого были разработаны опытные и промышленные АЭС различных типов. Этот эксперимент позволил накопить большой опыт проектирования, строительства и эксплуатации атомных электростанций, определил наиболее надежные и экономические технические решения и выбор направлений развития атомной энергетики.

В результате работы АЭС все образующиеся радионуклиды должны быть выведены из системы в виде ОЯТ, жидких, твердых и газообразных радиоактивных отходов. Отработанное ядерное топливо отправляется на длительное хранение или переработку, а радиоактивные отходы должны быть переведены в форму, исключаящую распространение радионуклидов в окружающую среду.

Основными источниками жидких радиоактивных отходов (ЖРО) на АЭС являются:

- протечки первого контура, содержащие теплоноситель с продуктами деления и продуктами активации нейтронами различных веществ;
- растворы, пульпы сорбентов, образующихся при очистке теплоносителя;
- организованные и неорганизованные протечки теплоносителя;
- воды бассейнов выдержки отработанного ядерного топлива;
- растворы, использованные при дезактивации оборудования и помещений АЭС;
- растворы, использованные при стирке спецодежды;
- душевые, воды санпропускников.

Очистка жидких радиоактивных отходов на АЭС производится в целях организации нормальной радиационной обстановки внутри АЭС и предотвращения попадания радионуклидов в окружающую среду. Поэтому на АЭС действует комплекс установок, основанных на разных принципах, обеспечивающих очистку от радионуклидов всех вод, использующихся и образующихся в технологических процессах.

Продукты деления ядер топлива. Продукты деления (табл. 5.2) в большинстве своем удерживаются в объеме ядерной топливной композиции тепловыделяющих элементов под оболочкой ТВЭЛов, что предотвращает свободный выход радионуклидов в теплоноситель. Однако в процессе длительной работы реактора возможно незначительное нарушение целостности оболочек ТВЭЛов.

Таблица 5.2. Характеристика важнейших продуктов деления

Радионуклид	Период полураспада $T_{1/2}$	Радионуклид	Период полураспада $T_{1/2}$
^{90}Sr	28,5 года	^{137}Cs	30 лет
^{89}Sr	50,5 сут	^{144}Ce	284 сут
^{90}Y	64,1 ч	^{140}Ba	12,7 сут
^{95}Zr	64 сут	^{138}Xe	17 мин
^{95}Nb	35,1 сут	^{133}Xe	5,27 сут
^{106}Ru	1,01 года	^{85}Kr	10,6 года
^{131}I	8,04 сут	^{87}Kr	78 мин
^{133}I	20,8 ч	^{88}Kr	2,77 ч

Поступление продуктов деления в циркуляционную воду первого контура значительно повышает ее радиоактивность. Это представляет большую опасность для обслуживающего персонала, где высокая активность пара неизбежно приводит к созданию опасной радиационной обстановки в машинном зале.

Обычно активность циркуляционной воды лежит в пределах 10^4 – 10^6 Бк/л, в то время как при разгерметизации оболочек ТВЭЛов она может подниматься до 10^8 – 10^{10} Бк/л и более. Поэтому в реакторах типа ВВЭР допускается число ТВЭЛов, имеющих микротрещины в количестве не более 1%, с крупными дефектами – 0,1% от общего количества ТВЭЛов активной зоны.

Высокая начальная радиоактивность продуктов деления обусловлена в основном короткоживущими радионуклидами. При выдержке 100 сут она уменьшится до 10%, через 900 сут – до 1% от исходной радиоактивности. Основными продуктами деления, присутствующими в теплоносителе, являются сравнительно долгоживущие радионуклиды ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28,5$ года) и ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30$ лет).

Многие продукты деления урана газообразны или образуют аэрозоли. Путем диффузии через стенки ТВЭЛов и микротрещины, а тем более при их разрушении они поступают в теплоноситель, разносятся по всему контуру и через его неплотности проникают в производственные помещения.

Криптон и ксенон при испускании β -частиц переходят соответственно в радионуклиды рубидия и цезия. Газообразный йод при снижении температуры переходит в твердое состояние, в результате чего радиоактивные аэрозоли оседают на поверхностях технологических трубопроводов, оборудования, стен, столов и т.д. Для их удаления проводится периодическая дезактивация всех поверхностей специальными растворами, в которых концентрируются удаляемые радионуклиды.

Продукты активации. Продукты активации образуются при облучении нейтронами конструкционных материалов и продуктов их коррозии, а также примесей в теплоносителе, которые находятся в активной зоне реактора. Радионуклиды, образующиеся при этих реакциях, обладают периодами полураспада от нескольких секунд до нескольких лет.

При активации растворенного в воде кислорода ^{16}O по реакции (n, p) образуется нуклид ^{16}N с периодом полураспада 4,4 с, при этом испускаются жесткие γ -кванты с энергией 6 МэВ. Вследствие малого периода полураспада активность по данной реакции имеет место только во время работы реактора, но из-за большой энергии излучения она существенно ухудшает радиационную обстановку в помещениях первого контура.

Современные системы водоподготовки позволяют получить воду высокой степени чистоты с малым содержанием примесей. Несмотря на высокую чистоту водного теплоносителя ядерной электроустановки (ЯЭУ), содержащиеся в нем природные нуклиды ^{41}K и ^{23}Na вступают в реакцию (n, γ) с получением ^{42}K и ^{24}Na с периодом полураспада 12,4 и 15 ч.

Следовательно, активация растворенных в теплоносителе газов и природных нуклидов ^{42}K и ^{24}Na оказывает сильное влияние на радиационную обстановку, но не приводит к образованию долгоживущих радионуклидов, которые затем необходимо было бы извлекать и изолировать от окружающей среды.

Радиоактивность теплоносителя вызывается также коррозией активированных конструкционных материалов активной зоны и активацией продуктов коррозии конструкционных материалов контура в процессе их движения через активную зону. В результате активации конструкционных материалов реактора образуются радионуклиды ^{60}Co ($T_{1/2} = 5,27$ года), ^{54}Mn ($T_{1/2} = 312$ сут), ^{59}Fe ($T_{1/2} = 44,5$ сут), ^{51}Cr ($T_{1/2} = 27,7$ сут), а также более короткоживущие радионуклиды (табл. 5.3). При длительной эксплуатации ЯЭУ активность коррозионных отложений примерно на 90% обуславливается ^{60}Co из-за наибольшего периода полураспада.

Таблица 5.3. Характеристика основных радионуклидов, образующихся при активации продуктов коррозии

Нуклид-мишень	Реакция образования	Радионуклид	Период полураспада $T_{1/2}$
^{50}Cr	n, γ	^{51}Cr	27,7 сут
^{54}Fe	n, γ	^{54}Mn	312 сут
^{56}Mn	n, γ	^{56}Mn	2,5789 ч
^{58}Ni	n, γ	^{58}Co	70,8 сут
^{59}Fe	n, γ	^{59}Fe	44,5 сут
^{60}Co	n, γ	^{60}Co	5,27 года
^{63}Cu	n, γ	^{64}Cu	12,8 ч
^{65}Zn	n, γ	^{65}Zn	244 сут
^{95}Zr	n, γ	^{95}Zr	64 сут

Основную массу продуктов коррозии составляют оксиды железа, содержание которых в циркуляционной воде в период пуска реактора может достигать до нескольких десятков миллиграмм на литр (мг/л). Под влиянием нейтронного облучения стабильное железо образует в основном два радионуклида: ^{54}Mn и ^{59}Fe . В кипящих реакторах радионуклиды переносятся с паром и тем самым способствуют загрязнению оборудования машинного зала.

Протечки теплоносителя из оборудования и трубопроводов в производственные помещения появляются из-за неплотностей во фланцевых соединениях, сальниковых уплотнениях арматуры и насосов, сварных соединениях и т.д. в результате механических и коррозионных разрушений.

Во избежание поступления радиоактивного теплоносителя в производственные помещения наиболее вероятные протечки отводятся в закрытую систему, состоящую из разводки трубопроводов и приемных блоков, и поэтому носят название **организованных протечек**.

Протечки из технологического оборудования на пол производственных помещений носят название **неорганизованных** и собираются в систему трапов, состоящую также из системы трубопроводов и приемных баков. Трапами оборудуются, как правило, все производственные и лабораторные помещения, в которых возможна протечка активного теплоносителя или попадание на пол растворов, загрязненных радионуклидами. Основным загрязнителем организованных протечек является масло, которое поступает с замасленными технологическими сбросами и из сальников арматуры и насосов. Его содержание достаточно велико и может достигать десятков миллиграмм на литр. Активность всех протечек определяется количеством радионуклидов в теплоносителе.

Организованные протечки первого контура энергоблока с водо-водяным энергетическим реактором (ВВЭР) содержат большое количество борной кислоты и все химические добавки (гидроксид калия, аммиак, гидразин), которые вводятся в циркуляционную воду. Неорганизованные протечки первого контура энергоблока с ВВЭР малы.

В случае течи с оборудования и трубопроводов технической воды содержащиеся в ней соли поступают через трапы в систему неорганизованных протечек, увеличивая их содержание до сотен миллиграмм на литр.

Воды бассейнов выдержки отработанного топлива. Источником образования ЖРО служит выгруженное из реактора топливо. В бассейнах перегрузки и выдержки облученное топливо выдерживается в течение времени, необходимого для распада короткоживущих нуклидов.

Основными загрязнителями воды бассейнов выдержки являются продукты коррозии конструкционных материалов самих бассейнов и пеналов выгруженных тепловыделяющих сбос-

рок (ТВС), а также радионуклиды из поврежденных ТВЭЛов. Активность воды бассейнов выдержки составляет примерно 10^4 – 10^5 Бк/л. С целью снижения скорости коррозии в воду бассейнов добавляется аммиак до концентрации 100 мг/л. Для отвода тепла от загруженных в бассейн ТВС часть воды бассейнов циркулирует через теплообменники, охлаждаемые технической водой. При появлении неплотности в теплообменниках вода бассейнов выдержки загрязняется растворимыми веществами (соли жесткости, натрий, хлориды), так как перепад давления по условиям радиационной безопасности направлен в сторону воды бассейнов выдержки. Кроме того, в бассейны с пола центрального зала могут попадать моющие и дезактивирующие растворы.

В бассейнах выдержки ТВЭЛов с реакторами ВВЭР используется обессоленная вода, в качестве поглотителя нейтронов добавляется борная кислота.

Вода в баках аварийного запаса борной кислоты по своему составу и активности аналогична воде бассейнов выдержки ТВЭЛов.

Регенерационные и промывочные воды. *Регенерационные воды (регенераторы)* образуются при восстановлении обменной способности фильтрующего ионообменного материала установок очистки ЖРО обработкой их кислотой или щелочью.

Основным загрязнителем регенерационных вод являются водорастворимые вещества: соли, кислоты и щелочи. При обработке ЖРО АЭС для регенерации катионитов используется серная и азотная кислоты, а для регенерации анионитов – натриевая щелочь. Применение в схемах обработки радиоактивных вод в качестве сорбента гранулированного диоксида титана вызывает необходимость использования для регенерации щавелевой кислоты. Так как соотношение между катионитом и анионитом в установках применяется равным 1:1 или 1:2, а удельный расход щелочи больше, чем кислоты, регенерационные воды получаются сильно щелочными.

Регенераторы являются основным поставщиком растворимых солей. Общее солесодержание регенерационных вод составляет до 50 г/л.

Регенераторы содержат все радионуклиды, которые были поглощены ионитами и выведены из цикла. Высокую активность имеют кислые регенераторы, так как большинство радионуклидов присутствуют в воде в виде катионов, взвешен-

ных частиц или сорбируются продуктами коррозии, которые задерживаются фильтрами, а затем растворяются кислотой. Активность до 10^9 Бк/л имеют регенераторы фильтров, включенных в схему конденсатоочистки и очистки продувочных вод реактора. В среднем активность регенерационных вод сохраняется на уровне 10^6 Бк/л.

Промывочные воды появляются в результате проведения следующих операций:

- взрыхления фильтра водой;
- гидроперегрузки фильтрующего материала и разделения смеси катионита и анионита;
- отмывки фильтрующего материала после регенерации.

Основными загрязнителями вод взрыхления и гидроперегрузки являются взвешенные вещества – продукты коррозии и измельченные фильтрующие материалы, которые вымываются из фильтров. Содержание взвешенных веществ, особенно в первых порциях воды взрыхления, достаточно велико и составляет несколько грамм на литр, но быстро снижается до 0,2–0,5 г/л. Солеосодержание вод взрыхления и гидроперегрузки находится на уровне 1 г/л.

Промывочные воды по своему составу аналогичны регенерационным, но содержание солей в них много меньше (в 20–30 раз), на порядок ниже и радиоактивность.

Учитывая относительную чистоту промывочных вод и несравнимо большее количество, их, как правило, собирают и перерабатывают отдельно от регенерационных вод.

Дезактивационные и обмывочные воды. Радиоактивные продукты коррозии и некоторые долгоживущие продукты деления, отлагаясь на внутренней поверхности оборудования и трубопроводов, становятся основными источниками радиоактивного излучения и основной причиной высоких степеней облучения при ремонтах оборудования.

С целью снижения радиоактивного фона и удаления радиоактивных аэрозольных частиц периодически проводится дезактивация помещений, оборудования и трубопроводов. Сущность ее сводится к переводу радиоактивных загрязнений в растворы и суспензии посредством их обработки с помощью химических реагентов.

Дезактивационные воды появляются в результате проведения дезактивации оборудования в сборе, например основного контура циркуляции реактора, парогенератора и т.д., или отдельных деталей на специальных установках. Дезак-

тивационные воды образуются как из собственно дезактивационных растворов, так и из воды, применяемой для вытеснения раствора из контура и обмывки оборудования от его остатков.

Химический состав дезактивационных вод целиком зависит от реагентов, используемых для дезактивации. В образующихся ЖРО может содержаться большое количество щелочи, нитраты кальция и железа, щавелевая кислота, высокомолекулярные органические кислоты: ЭДТА, лимонная, фталевая, малеиновая и др. Солесодержание дезактивационных вод достигает до 25 г/л.

Активность дезактивационных вод зависит от материалов основных контуров АЭС, водно-химического режима блока и продолжительности работы оборудования и составляет на современных АЭС 10^5 – 10^6 Бк/л.

Обмывочные воды появляются при проведении дезактивации стен и полов в помещениях, где находится оборудование с активным теплоносителем либо связанное с переработкой ЖРО. При обмывке помещений, как правило, используются поверхностно-активные вещества (ПАВ): детергенты ОП-7 и ОП-10, порошок «Новость» и др., которые и являются основными загрязнителями обмывочных вод. Кроме того, в обмывочных водах присутствуют масло, ветошь, цементная пыль и другие производственные загрязнения. Так, для обмывки помещений используется обессоленная вода, солесодержание обмывочных вод невелико (1–2 г/л), а их радиоактивность составляет порядка 10^5 Бк/л.

Воды спецпрачечных и душевых. В процессе стирки спецодежды образуются низкоактивные сбросные воды.

Активность **вод спецпрачечных** обусловлена наличием радиоактивных аэрозолей в воздухе производственных помещений и радиоактивной пыли на поверхности оборудования, подлежащего ремонту. Поэтому активность вод значительна только во время ремонта блоков. В этот период активность может повышаться до 10^3 Бк/л, в то время как в период текущей эксплуатации она много ниже.

Основными загрязнителями в них являются: моющие вещества, содержащие ПАВ, кальцинированная сода, тринарийфосфат и др., содержание которых достигает до 10 г/л и более.

Общее солесодержание и объем вод спецпрачечных сравнительно незначительны – порядка 5 г/л и 1–5 м³/ч. Однако

в общем количестве солей, направляемых на хранение, их содержание достигает 20%, а наличие большого количества моющих веществ, образующих пену, затрудняет переработку воды упариванием.

Сточные *воды душевых* содержат те же виды загрязнения, что и воды спецпрачечных, но в значительно меньших количествах. Активность этих загрязнений мала и редко превышает уровень вмешательств по отдельным радионуклидам. Поэтому душевые воды, как правило, без переработки сбрасываются в хозяйственно-фекальную канализацию и поступают на установки биологической очистки.

Фильтрат и декантат из хранилища жидких отходов. В хранилища жидких отходов (ХЖО) направляются отработанные фильтрующие материалы с установок обработки ЖРО. По мере заполнения хранилища из него посредством фильтрации через слой песка производится отделение избыточной воды – *фильтрата*. Полученный фильтрат практически не содержит механических примесей, а его солесодержание не превышает 1 г/л.

Основными загрязнителями фильтрата являются радионуклиды как продуктов коррозии конструкционных материалов, так и «осколочного» происхождения, которые вымываются из фильтрующих материалов. Суммарная активность фильтрата из ХЖО находится на уровне 10^5 Бк/л.

Из емкостей ХЖО периодически производят отсос отстоявшейся жидкости, так называемого *декантата*, с целью его отделения от осевшего фильтрующего материала или осадка от ранее слитых ЖРО. Декантат и осадки подвергаются дальнейшей переработке с целью уменьшения их объема.

Основными загрязнителями декантата являются растворимые соли, содержание которых может достигать до 100 г/л. Количество взвешенных веществ в декантате достигает нескольких граммов на литр. Активность декантата зависит от источника сброшенной в ХЖО воды и изменяется от 10^6 до 10^8 Бк/л. Количество декантата меняется в широких пределах в зависимости от режима работы блока и спецводоочисток.

Все образующиеся в процессе работы АЭС жидкие отходы очищают на специальных установках спецводоочистки (СВО).

5.3. Проблемы обращения с высокоактивными отходами, образующимися при эксплуатации атомных электростанций

Как уже было отмечено выше, в качестве первоочередных выдвигаются вопросы изучения поведения радионуклидов в природной среде и снижения объема радиоактивных отходов, неизбежных при существующей ядерной технологии, разработка способов долговременного хранения радиоактивных отходов, а также проблема реабилитации загрязненных территорий. Из вероятных путей поступления радионуклидов в биосферу наибольшую опасность в настоящее время представляют накапливающиеся высокорadioактивные отходы (ВАО). Потенциальная биологическая опасность этих отходов простирается на сотни тысяч лет, если они содержат долгоживущие изотопы трансурановых элементов, прежде всего плутония, нептуния и америция, которые накапливаются в сбросных растворах при переработке облученного ядерного топлива по существующим технологиям.

Можно выделить следующие главные направления исследований, необходимых для решения указанной проблемы: разработка эффективных процессов фракционирования накопленных ВАО с целью выделения наиболее опасных долгоживущих изотопов трансурановых элементов; создание принципиально новых процессов переработки ОЯТ с целью последовательного выделения всех радиоактивных элементов и уменьшения объемов радиоактивных отходов; выбор новых матриц и новых способов иммобилизации в них радионуклидов; новые подходы к обеспечению длительного экономически безопасного хранения матриц с включенными радионуклидами с постоянным мониторингом радиоэкологической ситуации; разработка принципов выбора и создания новых типов барьеров (природных и техногенных), обеспечивающих безопасное хранение ОЯТ и РАО.

Проблема обращения с ВАО может быть решена двумя путями: первый – совместное отверждение долго-, средне- и короткоживущих радионуклидов вместе со стабильными элементами; второй – их отверждение после фракционирования в соответствии с их химическими свойствами и периодами полураспада. Второй вариант более перспективен, поскольку

после фракционирования радионуклиды можно будет хранить в индивидуальных матрицах сообразно их химическим свойствам и радиотоксичности в минимальном объеме. В настоящее время предложено несколько вариантов технологии экстракционного фракционирования ВАО, позволяющих осуществлять выделение из отходов фракций ^{137}Cs – ^{90}Sr , трансурановых элементов, ^{99}Tc и платиноидов. Наиболее известным процессом экстракционного фракционирования ВАО является технология на основе использования фосфорорганических кислот: диизодоecilфосфорной или диэтилдигексилфосфорной. Ее основной недостаток – необходимость нейтрализации ВАО перед экстракцией актинидов устраняется при использовании бидентатных нейтральных фосфорорганических соединений. Наиболее эффективной технологией выделения радионуклидов из ВАО на сегодняшний день является двухстадийная экстракционная технология с применением в качестве экстрагентов на первой стадии хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК), а на второй – карбамоилметилфосфиноксида в полярном разбавителе. Внедрение технологий извлечения делящихся урана и плутония для повторного использования повлекло за собой проблему радиоактивных отходов. *В связи с этим генеральным решением проблемы является создание принципиально новых экологически безопасных технологий переработки ядерного топлива с минимальным образованием радиоактивных отходов.* На решение этих задач должны быть направлены усилия современных ученых и технологов-радиохимиков.

В настоящее время в мире созданы и испытаны различные оригинальные схемы переработки ОЯТ, как водные, так и неводные. К их числу относятся: «нехимическая» обработка ОЯТ (например, рафинировочная плавка металлического топлива с целью повторного использования топлива); химическая переработка в системе «твердое тело – газ» (фторидно-газовый процесс и процессы, основанные на окислении-восстановлении оксидного топлива); химическая переработка в системах «твердое тело – жидкость» и «жидкость – жидкость», в которых в качестве жидкости могут быть использованы расплавленные ионные или металлические жидкости (например, методы переработки в расплавах солей).

В России наиболее проработан один из неводных процессов – пирозлектрохимическая переработка смешанного оксидного топлива. Отличительной особенностью этой технологии

является использование солевых систем – ионных жидкостей, а преимущество ее – реализация технологического процесса в одном аппарате с последующей иммобилизацией отходов в твердую матрицу для последующего хранения.

Новым направлением в развитии неводных технологий переработки ОЯТ является возможность применения суперкритической флюидной экстракции (СФЭ) диоксидом углерода, содержащим различные комплексообразующие вещества. Главное достоинство СФЭ состоит в том, что при ее использовании исключается образование больших количеств экологически опасных органических радиоактивных отходов. Показана возможность количественного растворения твердых оксидов UO_2 , U_3O_8 , UO_3 методом СФЭ или смеси оксидов урана и плутония в зависимости от условий эксперимента. Полученные результаты открывают новые возможности в использовании метода СФЭ для создания эффективной технологии переработки облученного ядерного топлива, фракционирования РАО с целью выделения актинидных элементов.

При разработке методов экстракционного фракционирования как в действующих, так и в разрабатываемых технологиях переработки ОЯТ поиск эффективных экстрагентов, синергетических систем и недорогих устойчивых растворителей должен основываться на квантово-химическом моделировании их структур, изучении состава и строения экстрагируемых комплексов с применением современных физико-химических методов.

Для обеспечения безопасного хранения и транспортировки ВАО требования МАГАТЭ предусматривают обязательную их переработку с переводом в отвержденную форму. Принята концепция многобарьерного варианта хранения радиоактивных отходов, которые отверждаются в различные матрицы и затем помещаются в хранилища, расположенные в соответствующих геологических формациях. Таким образом, первичным барьером, препятствующим возможной миграции радионуклидов, является матрица. Основная задача матрицы – воспрепятствовать возможному переходу иммобилизованных радионуклидов в окружающую среду.

В настоящее время широким фронтом проводятся работы по исследованию физико-химических свойств синтезируемых матриц, в особенности их способности к выщелачиванию радионуклидов и способов их синтеза. Особенно перспективны-

ми в этой связи представляются исследования нового метода иммобилизации радионуклидов с использованием процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Сущность СВС состоит в том, что в шихте из смеси порошков химических элементов и минеральных добавок локально возникает сильная экзотермическая реакция взаимодействия металлов и окислителей. В результате инициируется самораспространяющаяся химическая реакция при определенной линейной скорости (0,1–15 см/с) и высокой температуре (1700–2500 °С) с образованием матрицы – аналога природных минералов, например пирохлора. Метод СВС имеет преимущества по сравнению с традиционными методами приготовления керамических матриц (например, спекания-прессования шихты) для иммобилизации актинидов: высокая скорость синтеза, простая аппаратура, минимальные количества отходов. С использованием этого метода получены керамические матрицы, содержащие до 30 мас.% оксида урана и до 10 мас.% оксидов актинидов: Np, Pu и Am.

5.4. Очистка жидких радиоактивных отходов, образующихся при эксплуатации атомных электростанций

Жидкие (водные) радиоактивные отходы образуются в различных процессах на предприятиях ядерного топливного цикла и при различных операциях с радиоактивными веществами в исследовательских, медицинских и учебных заведениях. Они представляют собой жидкости (растворы) различного состава с повышенным относительно природной среды содержанием радионуклидов. Жидкие отходы могут быть водными и органическими растворами (например, отработанные экстрагенты). Радиоактивные водные растворы представляют более 99% всех образующихся ЖРО, поэтому далее под ЖРО подразумеваются только водные растворы.

Радионуклиды в водных растворах могут находиться в самых разнообразных формах – гидратированные катионы, мономерные и полиядерные гидроксокомплексы, комплексные соединения, гетероядерные комплексы, коллоидные и псевдоколлоидные частицы (см. § 2.3).

В результате очистки ЖРО получают очищенную воду и радиоактивный концентрат, содержащий основную массу

радионуклидов. Эффективность очистки ЖРО определяется коэффициентом очистки воды от радионуклидов ($K_{\text{оч}}$) и коэффициентом концентрирования радионуклидов в конечном объеме ($K_{\text{кон}}$).

Для i -го радионуклида *коэффициенты очистки* можно определить по уравнению

$$K_{\text{оч}i} = \frac{C_{i0}}{C_{ik}}, \quad (5.1)$$

где C_{i0} – исходная концентрация i -го радионуклида; C_{ik} – концентрация i -го радионуклида в концентрате.

Для i -го радионуклида *коэффициенты концентрирования* можно определить по уравнению

$$K_{\text{кон}i} = \frac{C_{ik}}{C_{i0}}. \quad (5.2)$$

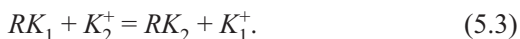
Очевидно, что чем больше коэффициент концентрирования радионуклидов, тем меньше объем радиоактивных отходов, которые необходимо кондиционировать и захоранивать. Коэффициент очистки ЖРО от радионуклидов должен достигать таких значений, чтобы очищенную воду можно было сбросить в канализационную сеть предприятия или повторно использовать в технологических процессах.

Способы очистки и концентрирования. Для очистки низкоактивных ЖРО используют методы фильтрации, сорбции, микрофильтрации, ионного обмена, обратного осмоса, электродиализа, коагуляции, ультрафильтрации, выпаривания и некоторые другие. Каждый из указанных методов имеет свои ограничения, поэтому выбор метода или комплекса методов зависит от состава ЖРО и свойств его компонентов. С учетом большого разнообразия в химическом и радионуклидном составе ЖРО в каждом отдельном случае следует разработать индивидуальную технологическую схему очистки. Здесь не рассматривается метод выпарки, так как несмотря на универсальность этого метода, он отличается очень большими затратами электроэнергии или других теплоносителей (газа, угля, нефтепродуктов) и, следовательно, является очень дорогостоящим. Чаще всего выпарка используется на АЭС, где большое количество произведенной энергии (доступность перегретого пара) делает применение выпарки целесообразным и эффективным.

Краткое описание основных методов обработки ЖРО приведено ниже. Более полную информацию о методах переработки жидких радиоактивных отходов можно найти в специальных публикациях.

Сорбция – процесс очистки жидких радиоактивных отходов, когда в результате контакта отходов с сорбентом (активированный уголь, цеолиты и т.п.) происходит сорбционное извлечение радионуклидов из раствора. Процесс может проходить как в статических условиях, так и в динамических (пропускание отходов через сорбционную колонку в непрерывном режиме). Вследствие взаимодействия радионуклидов с сорбирующим материалом при сорбции происходит очистка раствора от растворенных в воде загрязнителей. В сорбционных процессах очистки могут использоваться как сорбенты широкого спектра действия, так и специфические сорбенты, извлекающие только определенные вещества или радионуклиды. Все сорбенты обладают некой сорбционной емкостью, после достижения которой сорбент нужно регенерировать или заменять на новый, а отработавший сорбент отправлять на иммобилизацию.

Ионный обмен – частный случай сорбции, когда ионы радионуклидов K_2^+ , находящиеся в растворе, обмениваются с нерадиоактивными ионами K_1^+ (H^+ , Na^+ и др.), находящимися в матрице гранулированного ионообменника R (ионообменные смолы, синтетические неорганические сорбенты, цеолиты), путем взаимодействия с ионообменными группами, например:



Фильтрация через зернистые загрузки – процесс очистки, когда вода (или жидкие радиоактивные отходы) проходит слой гранулированной фильтрующей засыпки (песок, дробленый керамзит и т.д.). При фильтрации главным образом задерживаются взвешенные частицы и (или) эмульсии вследствие их механической задержки или адгезионного взаимодействия с материалом фильтра или фильтровального слоя. Механическая (осветлительная) фильтрация не обеспечивает глубокой очистки по каким-либо радионуклидам и является вспомогательной операцией, предшествующей очистке ионным обменом, мембранными методами либо осуществляющей доочист-

ку раствора после осадительных операций. При фильтрации удаляются только радионуклиды, ассоциированные с частицами крупных взвесей размером более 10 мкм.

Мембранные методы основаны на относительно новом (с 1960-х гг.) направлении в технике фильтрации, которое заключается в использовании мелкопористых материалов – мембран различной природы с каналами разного размера и вида. В качестве таких материалов могут выступать полимерная бумага, ткань, многослойная пленка, керамика, металлокерамика, спеченные металлические микропорошки, сетки и т.п.

Современные технологии позволяют изготавливать плоские или объемные материалы с однородными каналами практически любого размера, причем проходное (свободное) сечение таких материалов может составить 40–85%. Все загрязнения различной природы характеризуются размерами, которые находятся в определенных границах. Если пропустить раствор, содержащий такие загрязнения, через полупроницаемую перегородку с отверстиями меньшими, чем размер частиц загрязнений, то данные частицы будут задержаны перегородкой, а очищенная вода пройдет через нее. Таким образом, используя пористую среду с определенным размером отверстий, можно удалить все загрязнения, имеющие больший, чем у пор, размер.

В отличие от классических методов очистки (химическое осаждение, упаривание) при использовании мембранных методов разделение компонентов происходит на молекулярном уровне и поэтому не сопровождается образованием новых фаз, от полноты разделения которых существенно зависит эффективность очистки. Конечные продукты мембранных методов – концентраты и обессоленные или осветленные фильтраты (диализаты). Эти методы не требуют дополнительного расхода реагентов, поэтому образуется минимальное количество отходов, подлежащих окончательному захоронению.

К мембранным процессам относятся макрофильтрация, микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос.

Макрофильтрация (МАФ) – механическая фильтрация с удалением крупных видимых твердых частиц размером 1–100 мкм. Как правило, МАФ осуществляется на металлических и полимерных сетках различного типа с регенерацией обратным током очищенной воды.

Микрофильтрация (МФ) – процесс фильтрации, когда ЖРО продавливаются через микрофильтрационную мембрану (диафрагму) с размером пор от 0,1–1,0 мкм до нескольких микрометров. Рабочее давление при микрофильтрации – 0,01–0,2 МПа.

Ультрафильтрация (УФ) – процесс очистки ЖРО, когда отходы продавливаются через ультрафильтрационную мембрану с размером пор 0,01–1 мкм. Рабочее давление – до 0,5 МПа. При ультрафильтрации полностью задерживаются взвеси, коллоидные частицы, эмульсии, большая часть высокомолекулярных веществ, бактерии.

Нанофильтрация (НФ) удаляет молекулы и многозарядные ионы, имеющие размер от 0,001 до 0,01 мкм, органические молекулы с молекулярной массой выше 300 и все вирусы. Рабочее давление – 0,7–1,6 МПа.

Обратный осмос (ОО) – процесс очистки ЖРО, когда отходы продавливаются через обратноосмотическую мембрану с размером пор 0,001–0,01 мкм. Рабочее давление может достигать значений до 10 МПа. При обратном осмосе задерживаются практически все примеси, содержащиеся в воде.

При осуществлении мембранных методов энергозатраты значительно меньше, чем при дистилляции. Так, по данным, расход энергии на обессоливание 1 м² морской воды различными методами составляет (в кВт · ч): при многоступенчатой дистилляции – 63,3; электродиализе – 35,8; обратном осмосе – 3,7.

В то же время использование мембранных методов имеет ряд ограничений. Наиболее предпочтительно применять обратный осмос для переработки отходов с солесодержанием 0,5–5 г/л. При меньших концентрациях целесообразным является ионный обмен, обеспечивающий лучшее качество обессоливания, а при более высоких – упаривание, так как в этом случае при обратном осмосе значительно возрастает рабочее давление и ухудшается очистка. Максимальное солесодержание концентрата, достигаемое в процессе обратного осмоса, лимитируется его осмотическим давлением, а также концентрационной поляризацией – местным увеличением концентрации солей на границе «мембрана – раствор».

Электродиализ – процесс очистки ЖРО, когда очищаемые отходы протекают между катионообменной и анионообменной мембраной, а ионы радионуклидов под действием постоянного электрического тока выводятся из раствора через мембраны в соседние (концентратные) камеры. Электродиализ

относится к безреагентным мембранным процессам обессоливания воды.

Реагентная коагуляция – процесс соосаждения радиоактивных примесей в очищаемом растворе с осаждающимся носителем (гидроокись металлов, нерастворимые соли) при изменении pH, электроокислительного потенциала или соосаждения с добавленными осадителями (коагулянтами). В качестве осадителя может быть сульфат железа, гидроокись алюминия, другие соединения. Частным случаем реагентной коагуляции является реагентное окисление, когда в очищаемый раствор добавляют некоторый окислительный реагент (например, перманганат или бихромат калия) в целях разрушения органических примесей, препятствующих образованию нерастворимых соединений, или изменения валентной формы многозарядных ионов, способствующей образованию нерастворимых форм и их выведению в осадок.

Электрокоагуляция – процесс осаждения примесей вместе с ионами, растворяющимися в очищаемой воде из растворимого анода при пропускании электрического тока. Материалом анода при электрокоагуляции обычно служит железо или алюминий, которые после перехода в раствор в результате анодного растворения затем легко образуют нерастворимые соединения, выпадающие в осадок и захватывающие при этом растворенные радионуклиды.

Поскольку в подавляющем большинстве случаев ЖРО имеет сложный химический состав и характеризуется многообразием форм радионуклидов, то для очистки радиоактивных вод обычно используется не один способ, а некоторая комбинация различных водоочистных способов. Очищаемая вода последовательно пропускается через несколько различных очистных аппаратов. Каскад очистных аппаратов, соединяющие их трубопроводы, насосное оборудование, контрольно-измерительная аппаратура и баковое хозяйство в совокупности образуют очистную установку.

Очистные установки бывают стационарные и передвижные (или мобильные). Стационарные очистные установки целесообразно использовать при наличии постоянно образующихся ЖРО, стабильных по химическому и радионуклидному составу. Передвижные, или мобильные, установки (особенно модульного типа) характеризуются гибкостью технологической схемы, а следовательно, позволяют оперативно решать проблемы очистки ЖРО различного состава.

Очень часто даже на территории одного предприятия составы ЖРО в соседних сборных емкостях различны. Во время проведения работ по очистке ЖРО при переходе от одной емкости к другой обычно возникает задача изменения или доработки технологической схемы очистки. Оптимальным решением такой задачи является модульный принцип организации переработки ЖРО. Под отдельным модулем в данном случае подразумевается полностью автономный технологический модуль, использующий определенную технологию очистки (осаждение, сорбцию, ионный обмен и т.д.). Система очистки может включать последовательное прохождение отходов через несколько отдельных модулей (фильтрации, сорбции, ионного обмена, обратного осмоса и др.) для полной очистки от радиоактивных загрязнений. Система очистки также может включать вспомогательные аппараты, обеспечивающие нормальную работоспособность основных аппаратов, различное оборудование (насосы, трубопроводы, контрольно-измерительную аппаратуру, запорную арматуру), общие поддон и опорную раму, предназначенную для фиксации оборудования, погрузки-выгрузки и транспортирования модулей. Очевидно, что в целях реализации многочисленных технологических схем набор водоочистных модулей должен быть достаточно разнообразным. Основным требованием к очистным модулям является согласование их производительности по очищаемым растворам и стандартизация стыковочных узлов.

В первой половине 1960-х гг. начаты работы по изучению жидких радиоактивных отходов и возможности их захоронения в подземные геологические формации (В.И. Спицын, В.Д. Балукова). Главной задачей ставилось прогнозирование экологических последствий при длительной эксплуатации полигонов подземного захоронения ЖРО, содержащих органические и неорганические примеси. В результате была разработана комплексная модель гидродинамических, термодинамических и физико-химических процессов в сложной системе «подземные воды – ЖРО – порода». Модель реализована в виде программного обеспечения для ЭВМ, что позволяет контролировать поведение органических примесей в геологической формации в зависимости от свойств органического компонента, параметров жидких отходов и характеристик вмещающих пород (Г.Ф. Егоров, Е.В. Захарова). Позднее была разработана комплексная модель технологии глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов и компьютерная про-

грамма для расчета температурного поля в пласте-хранилище, содержащем удаленные ЖРО (Б.Г. Ершов и др.). В настоящее время ИФХЭ РАН является головным разработчиком технологии химической подготовки жидких РАО для захоронения в глубинные пласты-коллекторы и осуществляет научно-техническое сопровождение работ по захоронению отходов на радиохимических комбинатах.

5.5. Дезактивация

В связи с тем что исключить загрязнение объектов радиоактивными веществами не всегда представляется возможным, а в некоторых случаях принципиально не осуществимо, возникает проблема удаления с объектов радиоактивных веществ, или дезактивации загрязненных поверхностей. **Дезактивация** – полное или частичное удаление радиоактивного загрязнения специально подобранными физическими, химическими или другими способами.

Объектами дезактивации могут быть оборудование, контейнеры, спецодежда, средства индивидуальной защиты и т.д. После закрытия ядерного объекта дезактивации могут подвергаться здания и различные сооружения на местности, а также сама местность. Уровень остаточного загрязнения объектов после проведения дезактивации должен гарантировать безопасность людей и окружающей среды.

Дезактивация является сопутствующим процессом практически всех операций по переработке РАО, призванным предотвратить распространение загрязнения и обеспечить необходимый уровень радиационной безопасности. При решении вопроса о дезактивации взвешиваются выгоды от ее проведения в сравнении со стоимостью самой дезактивации. Стратегия дезактивации строится на базе радиологической информации об объекте.

Для количественного выражения эффективности дезактивации введен коэффициент дезактивации K_d , показывающий, во сколько раз уменьшилось загрязнение почвы в результате проведенных дезактивирующих мероприятий:

$$K_d = \frac{A_n}{A_k}, \quad (5.4)$$

где A_n – начальная удельная активность образца (на единицу поверхности); A_k – конечная удельная активность образца (после дезактивации).

Характер поверхности и прочность удержания радиоактивных загрязнений определяет выбор метода или методов дезактивации. Наиболее легко дезактивируются химически стойкие материалы с гладкой поверхностью (стекло, эпоксидные смолы), поскольку они обладают слабыми сорбционными свойствами и слабо удерживают радиоактивные загрязнители. Хуже дезактивируются шероховатые поверхности, склонные к сорбционному удержанию радионуклидов. Трудно дезактивируются пористые материалы (дерево, бетон), в которых происходит диффузия радионуклидов. Поэтому в процессе дезактивации таких материалов необходимо удалять весь загрязненный слой.

В настоящее время насчитывается большое количество способов удаления радионуклидов с поверхностей. Наравне с самыми простыми методами, такими как протирание поверхностей ветошью или чистка щетками, используются сложные технологии, требующие привлечения дополнительного оборудования. По *механизму действия* технологии дезактивации можно разделить на три группы:

- механическое удаление загрязнений;
- частичное растворение радиоактивных веществ при обработке поверхностей неагрессивными дезактивирующими растворами;
- физико-химические методы, применяемые для частичного разрушения или растворения поверхности или поверхностного слоя дезактивируемого материала.

На практике часто находят применение способы дезактивации, сочетающие в себе физико-химические и механические процессы.

Химические методы дезактивации

Дезактивация с помощью химических растворов. Процесс дезактивации и требования, предъявляемые к дезактивирующим растворам, определяются химическим составом загрязнений. Химические дезактивирующие растворы должны растворять загрязнения или переводить их в раствор и удерживать в нем в растворенном состоянии.

Для некоторых материалов и отдельных видов загрязнений эффективная дезактивация возможна с помощью простейших неагрессивных растворов. Однако чаще приходится использовать более сильные реагенты, выбор которых в каждом конкретном случае определяется свойствами материала и характером загрязнения. Удаление прочно фиксированных загрязнений (т.е. возникших в результате адсорбции или диффузии) сопряжено с определенными трудностями: в этих случаях поверхность обрабатывают специально подбираемыми растворами химических веществ. Поскольку полное удаление таких загрязнений с поверхности обычно невозможно, результаты дезактивации признаются удовлетворительными, если остаточное загрязнение не превышает установленное допустимое значение.

Иногда дезактивацию проводят *сложными моющими растворами*, что особенно эффективно на первой стадии обработки.

Состав дезактивирующего раствора должен быть подобран так, чтобы соблюдались следующие условия:

- раствор должен быстро и полностью смачивать обрабатываемую поверхность;
- разрушать связь радиоактивного вещества с поверхностью и переводить его в раствор;
- предотвращать повторную сорбцию радиоактивного загрязнения на поверхности.

Невыполнение хотя бы одного из указанных требований не даст желаемого эффекта или может привести к более прочной фиксации радиоактивного загрязнения. Отрицательный эффект нередко наблюдается в случае предварительной обработки поверхности водой: несмотря на то что часть загрязнения удаляется, другая его часть равномерно распределяется по поверхности материала, причем нейтральная среда способствует прочной ионообменной сорбции поверхностью материалов многих радионуклидов. К более тяжелым последствиям приводит использование агрессивных растворов, повреждающих поверхность материалов, увеличивая их сорбционную способность. Как правило, дезактивировать такие поверхности при их повторном загрязнении не удастся.

Основными компонентами моющих растворов являются вода, ПАВ, комплексообразующие вещества и активные добавки.

Водные растворы коллоидных ПАВ обладают хорошей суспендирующей, эмульгирующей и пенообразующей способностью, определяющей моющие свойства растворов на их основе. Использование в моющих растворах ПАВ основано на их способности снижать поверхностное натяжение воды, что ведет к более полному смачиванию поверхности, десорбции загрязнений и удерживанию их в растворе. Эти вещества являются мягкими многоцелевыми очистителями, применимыми для обработки любых поверхностей, оборудования, одежды и стеклянных изделий. Следует учитывать, что они непригодны для удаления продуктов коррозии металлов и застарелой грязи.

По химической структуре ПАВ делятся на две основные группы: ионогенные и неионогенные. Если поверхностной активностью обладают анионы (катионы), то такие ПАВ называют анионоактивными (катионоактивными). Выбор типа ПАВ в значительной степени определяется условиями загрязнения поверхностей. Чаще всего радиоактивное загрязнение обусловлено наличием катионов, для таких загрязнений более эффективны доступные анионоактивные ПАВ.

Вводимые в дезактивирующие растворы комплексообразующие вещества составляют с радионуклидами устойчивые комплексы и препятствуют выпадению осадка в растворах или повторной сорбции. В качестве таких веществ применяются полифосфаты, взаимодействующие со щелочноземельными и тяжелыми металлами. Из них часто используется гексаметафосфат натрия (ГМФН). Из органических комплексообразователей следует отметить этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) и ее натриевую соль, добавление которых позволяет связать радионуклиды, находящиеся в ионной форме (эффективность дезактивации стиркой при использовании ЭДТА увеличивается почти в 5 раз). Однако нужно учитывать, что проблемы могут возникнуть при кондиционировании отходов, содержащих комплексообразователи.

В состав дезактивирующих моющих растворов также вводят органические и неорганические добавки – активаторы процесса дезактивации.

Присутствие в дезактивирующих растворах *неорганических кислот* зачастую значительно повышает эффективность дезактивации, однако кислоты, будучи сильными окислителями, являются и наиболее агрессивным их компонентом. Минеральные кислоты применяются в основном для разрушения

окисных пленок на поверхности металлов и для очистки растворов с низким рН для повышения растворимости и ионного обмена. Даже при дезактивации кислотостойких материалов использование неорганических кислот во время первой обработки может дать нежелательный эффект вследствие перехода радионуклидов в ионную форму, а значит, привести к усилению их диффузии в глубь материала. Поэтому для первой обработки следует применять щелочные растворы, содержащие ПАВ и комплексообразующие вещества.

Для дезактивации металлических поверхностей вместо самих кислот могут быть использованы их *соли*, действующие особенно эффективно в комбинации с различными кислотами. Органические кислоты (муравьиная, лимонная и щавелевая), смесь щавелевой кислоты и пероксида водорода можно применять для очистки металлических поверхностей и изделий из пластика и других полимерных составов.

Органические кислоты используются в основном для дезактивации действующих реакторных установок, в меньшей степени – при выводе ядерных установок из эксплуатации.

Основные и кислые соли (гидроксиды калия и натрия, карбонат и трифосфат натрия, карбонат аммония) применяются как сами по себе, так и в растворе с другими веществами, эффективны для удаления жировых и масляных пленок, нейтрализации кислот. Они используются также как поверхностные пассиваторы, для удаления ржавчины, покраски и других покрытий. Кроме того, основные и кислые соли действуют как средство обеспечения подходящей химической среды для других реагентов, например окислителей.

Ни один из существующих методов химической дезактивации не является универсальным для любых составов загрязнения и типов поверхностей. Для повышения эффективности дезактивации используют **многофазные процессы обработки** – комбинации различных химических веществ и процессов. Хорошие результаты дает поочередное применение различных растворов, например кислого и щелочного, окислительного и восстановительного.

Показательным примером многофазного процесса дезактивации служит окислительно-восстановительный процесс (REDOX). Большинство REDOX-методов являются многоступенчатыми: первая ступень – процесс окисления с помощью перманганата калия в щелочной среде для повышения окисли-

тельного состояния ионов металлов; следующая ступень – восстановительный процесс с растворением и переводом загрязнителей в раствор. Например, после предварительной обработки дезактивируемых нержавеющей и углеродистых сталей перманганатом калия и промывки водой хорошо действует цитрат аммония за счет образования растворимых цитратных комплексов с окисленными формами металл-ионов. Добавка ЭДТА также способствует удержанию металл-ионов в растворе и предотвращает выпадение их в осадок.

Эффективность дезактивации можно повысить совместным применением щеток и моющего средства. Полезно использование повышенных температур обработки (70–95 °C), однако следует помнить, что зависимость эффективности дезактивации от температуры раствора для разных материалов различна. Так, *металлы* и *стекло* дезактивируются горячим моющим раствором значительно лучше, чем холодным, а существенное усиление диффузии радионуклидов в глубь полимерных материалов наряду с повышением их растворимости приводит к снижению эффективности процесса дезактивации. При дезактивации *полимерных материалов* следует учитывать, что некоторые из них нестойки при высокой температуре. Поэтому первую обработку объектов, выполненных из полимерных материалов, целесообразно начинать при невысокой температуре (20–30 °C), последующее повышение температуры зависит от их термостойкости.

Пенная дезактивация. Пена, образуемая чистящими и моющими средствами, являясь носителем химически активных компонентов дезактивации, при небольшом объеме исходных растворов позволяет обрабатывать значительные площади и объемы. Метод хорошо отработан и широко используется, особенно при очистке объектов большого объема и сложной формы. Достоинство метода – незначительный объем вторичных отходов (т.е. объем исходных растворов после пеногашения). Используемое оборудование недорого, просто в обращении и пригодно как для ручной, так и для дистанционной обработки. При дезактивации стальных конструкций сложной формы пенная дезактивация позволяет вернуть очищенный металл в производство (переплавку).

Химические гели. В качестве носителей очищающих химических веществ могут использоваться гели, которые наносятся на дезактивируемую поверхность с последующим смытием, протиркой или соскабливанием. Метод эффективен

в случаях, когда требуется длительное время контакта дезактивирующего состава с очищаемой поверхностью наряду с минимизацией вторичных отходов. Очень хорошо метод зарекомендовал себя при дезактивации бета- и гамма-излучателей на трубопроводах, выполненных из мягкой стали.

Дезактивация пастами. При дезактивации металлических поверхностей, в частности из нержавеющей стали, широко применяются пасты. Пасты содержатся в контейнере с наполнителем, представляющим собой кислоту или смесь кислот. Иногда для разрушения поверхностной пленки на поверхности в пасту добавляют абразивный порошок, увеличивая, таким образом, химическое воздействие на поверхность.

Аэрозольная дезактивация. Метод заключается в нанесении химического реагента на обрабатываемую поверхность методом распыления (в виде аэрозоля). Например, в России был применен водно-кислотный аэрозоль для дезактивации оборудования реактора с жидкометаллическим охлаждением.

Возможность применения того или иного метода для материалов необходимо рассматривать в каждом конкретном случае. При выборе дезактивирующих композиций следует учитывать не только химический состав загрязнений и поверхности, но и необходимость последующего удаления отходов, возникающих в ходе дезактивации.

Для нанесения раствора на небольшие загрязненные поверхности можно использовать простейшие разбрызгивающие устройства, рекомендуемые для дезактивации и дегазации: ранцевый дегазационный прибор, приспособления для специальной обработки автомобилей, гидропульт, устройства для опрыскивания растений.

Методы химической дезактивации с использованием моющих растворов, несмотря на их широкое применение, имеют недостатки, усугубляющиеся при дезактивации больших поверхностей:

- при дезактивации отдельных участков может происходить распространение загрязнения по всей поверхности;
- существует необходимость удаления моющего раствора, что осложняется наличием труднодоступных мест;
- образуются большие количества жидких РАО, требующих специальной переработки.

В связи с этим в последние два десятилетия все большее применение находят методы «сухой» дезактивации поверхностей, основанных на использовании дезактивирующих покрытий.

Механические методы дезактивации

Механические методы применимы для дезактивации любой поверхности, если загрязнение сконцентрировано в приповерхностном слое материала.

Чистка пылесосом, щетками, протирка. Метод заключается в физическом удалении с поверхности пыли, аэрозолей и частиц с помощью обычной очистительной техники. Предварительная чистка с применением всасывающей аппаратуры весьма полезна для удаления больших количеств рыхлых загрязнений.

Дезактивирующие покрытия. Дезактивация происходит в два приема. Сначала на грязную поверхность наносят полимерный очиститель (композиция, содержащая полимеры, ПАВ и комплексообразователи). После затвердевания эластичный полимерный слой удаляется вместе с загрязнением (т.е. происходит фиксация и локализация радионуклидов в пленке). Метод применим для различных загрязняющих веществ и любых материалов, эффективен для больших непористых поверхностей.

В состав композиций входят: водорастворимые полимеры типа поливинилового спирта (ПВС), поливинилацетатной эмульсии (ПВА), латекса (пленкообразующие); щавелевая, лимонная, азотная кислоты, трилон Б, ГМФН и другие дезактивирующие вещества. При дезактивации полимерными покрытиями удаляется более 90% радиоактивных загрязнений. В некоторых случаях хорошие дезактивирующие свойства показывают композиции на основе ПВС с добавкой азотной кислоты: 10% водный раствор ПВС с добавкой 5% глицерина и 1% азотной кислоты.

Абразивная очистка. Метод основан на использовании различных типов абразивных порошков, эффективен при удалении жидкофазных или твердофазных загрязнений с поверхности металлов и бетона. Особенно этот метод удобен при очистке плоских поверхностей, но может применяться и при очистке труднодоступных мест.

Продувка CO_2 – разновидность пескоструйной обработки, когда для очистки используются гранулы CO_2 . Одно из преимуществ метода заключается в том, что образуются небольшие количества вторичных отходов. **Промывка жидким азотом под высоким давлением** также представляет собой разновидность пескоструйного метода, поскольку в струю

жидкого азота инжектируется абразив. Удаление загрязнения основано на эффекте охрупчивания поверхностного слоя материала при воздействии жидкого азота. **Промывка струей фреона** осуществляется путем направления на очищаемую поверхность струи фреона под высоким давлением. Из-за жестких нормативов по использованию фреона применение метода ограничено.

В методе **продувки влажным льдом** подача смеси воды и ледяных кристаллов на очищаемую поверхность осуществляется сжатым воздухом. Метод используется для удаления непрочных покрытий и некоторых твердофазных загрязняющих веществ с поверхности бетона.

Типичное применение метода **водной струи высокого и сверхвысокого давления** – очистка труднодоступных мест, например внутренностей трубопроводов и ячеистых металлических конструкций. Давление в струе может быть в пределах от 10^5 до 10^8 Па. В зависимости от давления струя воды может удалять покраску, другие покрытия, гальванизированные слои с поверхности металлических листов, не разрушая их. Этот метод рекомендуется для минимизации отходов, в частности при рециклировании и повторном применении материалов.

При необходимости удаления тонкого слоя загрязнений используются **шлифование** и **скобление** поверхностей крупно-гранулированными абразивами в виде охлаждаемых водой шлифовальных кругов или дисков из карбида вольфрама. При дезактивации коридоров и стен можно применять алмазные шлифовальные диски.

Другие методы. Методы **кирковки** (нанесение насечек), **скалывания** и **строгания** используются при снятии загрязненного слоя бетона. Применение этого метода зависит от наличия специальных инструментов типа отбойного молотка, стреляющего иголками пистолета. Повышению производительности способствуют более совершенные инструменты, например вращающийся скребок из карбида вольфрама, снабженный барабаном, куда посредством вакуумной системы с фильтрами собирается удаляемый материал.

Для удаления поверхностных загрязнений строительных конструкций могут использоваться **камнедробилки** и **отбойные молотки**, действующие как перфораторы. Обработанные ими поверхности становятся грубыми, неровными.

Альтернативные методы дезактивации

К разряду альтернативных методов дезактивации загрязненных поверхностей относятся их электрополировка и ультразвуковая чистка, а также плавление.

Электрополировка. *Электрополировка* – это метод анодирования, при котором с поверхности изделия удаляется определенное количество материала вместе с загрязняющим веществом. Метод пригоден для любого токопроводящего металла при отсутствии на нем изоляционного покрытия. Дезактивируемые изделия или погружают в ванну со специально подобранным электролитом, или обрабатывают на месте путем аппликации влажных электродов и создания замкнутой цепи. Преимущества метода – высокая эффективность при небольшом объеме вторичных отходов.

Ультразвуковая чистка. Метод основан на преобразовании энергии высокочастотных звуковых колебаний в механическую энергию (вибрацию). Сильный разрыхляющий эффект создается кавитацией чистящего раствора на поверхности погруженного в жидкость изделия. Метод применим для небольших изделий преимущественно с нестойкими отложениями и нефиксированными (адгезионными) загрязнениями. Если в качестве жидкости использовать агрессивный химический раствор, то синергетическое воздействие ультразвука и химикатов может усилить дезактивирующий эффект.

Плавление. Переработка металлов и сплавов является одним из способов уменьшения объема отходов. Рассматривать плавление в качестве метода дезактивации можно лишь в некотором приближении, как сопутствующий плавлению металлов эффект отделения многих радионуклидов от расплава и их концентрации в шлаке.

Существует также ряд новых методов дезактивации, которые были разработаны в последнее десятилетие. Эти методы (иногда называемые «экзотическими») еще не получили широкого распространения, их эффективность и применимость подлежат оценке. Информацию об этих методах можно получить в специальной литературе.

Дезактивация оборудования

Дезактивация инструментов и деталей оборудования производится в дезактивационных ваннах, заполненных дезактивирующим раствором. Для быстрой и эффективной дезакти-

вании малогабаритных деталей может использоваться бачок, оборудованный мешалкой и подогревом дезактивирующего раствора до 90–100 °С.

В случае загрязнения радиоактивными веществами помещения или его отдельных участков (полов, стен, столов) необходимо немедленно приступить к дезаквационным мероприятиям. При этом сухое загрязняющее радиоактивное вещество следует собрать слегка увлажненной тряпкой, не размазывая по чистым участкам. Растворы собираются сухими, легко впитывающими влагу тряпками или фильтровальной бумагой; если пролито большое количество радиоактивных жидкостей, их необходимо засыпать сухими опилками. После этих начальных операций оставшееся загрязнение устраняется обработкой дезактивирующими растворами. Как уже отмечалось, эффективность дезаквации оборудования зависит от структуры поверхности и свойств материала, из которого оно изготовлено. При дезаквации поверхностей, покрытых пористыми или легко смачиваемыми материалами (керамическая плитка, цемент), не следует оставлять надолго дезактивирующий раствор во избежание впитывания материалом раствора с радиоактивным веществом.

По окончании дезаквации поверхности промывают водой и протирают сухой чистой тряпкой, после чего эффективность проведенных операций проверяется соответствующими радиометрическими приборами.

Дезаквация почв и грунтов

Антропогенные аварии и катастрофы часто вызваны ненадежной деятельностью человека в промышленности и энергетике, когда имеет место недостаток внимания и ресурсов для своевременной защиты окружающей среды и здоровья человека. Такие аварии создают загрязнения в экосистемах вблизи промышленных объектов и энергетической инфраструктуры. Восстановление территории и безопасности жизнедеятельности может привести к затратам, существенно превышающим те ресурсы, которые были бы сэкономлены за счет невыполненных защитных мер. Одним из известных примеров является чернобыльская авария. Многие страны, в том числе Беларусь, сталкиваются с грандиозной проблемой, во-первых, возврата загрязненных территорий в экологические, экономические и культурные зоны, во-вторых, обеспечения гарантии их без-

опасного и эффективного использования для гражданских, промышленных, сельскохозяйственных и экологических целей.

В большинстве случаев деятельность по реабилитации пораженных районов должна приводить к сокращению существующих и будущих загрязнений. Поэтому дезактивация загрязненных почв является одним из важнейших процессов в сфере управления загрязненными землями. Эффективность дезактивации почвы составляет основной показатель при оценке различных альтернативных методов планирования землепользования. Оценка эффективности включает рассмотрение объектов и ограничений (экологических, технологических, социально-экономических), при этом коэффициент снижения риска и критерии соотношения затрат и пользы являются основными параметрами.

В случае локального загрязнения дезактивации обычно подвергается вся местность. Локальное загрязнение имеет место при снятии с эксплуатации отработавших ядерных установок (ЯУ) на предприятиях атомной энергетики, выбросов активности в различных условиях. Дезактивация местности в этих случаях, как правило, окончательно проводится до «зеленой лужайки», т.е. до такого состояния, когда радиоактивное излучение площадки не превышает фоновые значения.

В условиях масштабного радиоактивного загрязнения дезактивации подвергаются лишь отдельные участки, а не вся территория. При масштабном загрязнении местности необходимы системный подход и оценка целесообразности дезактивации. Дезактивация после чернобыльской аварии показала, что для снижения опасности облучения нужно подвергать дезактивации территорию, в десятки раз превышающую ту, которая непосредственно связана с деятельностью людей.

Как известно, дезактивация загрязненных радионуклидами почв может осуществляться как за счет естественных процессов, протекающих без вмешательства человека (естественный радиоактивный распад, паводковый и ливневый смыв радионуклидов), так и с использованием специальных методов и приемов (агротехнические методы, фиксация радионуклидов и дезактивация).

Критерии выбора метода дезактивации

Все перечисленные методы реабилитации почв являются взаимодополняющими, а интенсивность использования каж-

дого метода определяется свойствами объекта, подлежащего реабилитации, и зависит от конкретного типа почвы.

Выбор технологии дезактивации почв и грунтов должен базироваться на существующих методах и имеющемся оборудовании для переработки отходов дезактивации. Это требование относится не только к объектам образующихся отходов, но и к их химической природе.

Важной проблемой является также радиационное облучение персонала, занятого на работах по дезактивации и переработке отходов дезактивации почв и грунтов, и населения при транспортировке отходов в места захоронения.

На основании имеющегося мирового и отечественного опыта можно сформулировать ряд положений, которые необходимо учитывать при разработке процессов дезактивации почв:

- загрязнение почв и грунтов происходит в основном путем осаждения из воздушной среды радионуклидов, находящихся в различной физико-химической форме;

- почвы и грунты представляют собой сложные полидисперсные системы, в которых происходят специфические взаимодействия радионуклидов с компонентами почв и внешней средой;

- контакт радионуклидов с частицами почв и грунтов, приводящий к сорбционному захвату радионуклидов, осуществляется в основном посредством взаимодействия порового раствора (почвенного раствора) и атмосферной влаги;

- основная часть радионуклидов сосредоточена в верхнем слое почв, обогащенном органическим веществом;

- учитывая сорбционный характер первичного загрязнения почв, следует ожидать концентрирования радионуклидов в мелкодисперсной фракции почв, что и подтверждается практикой дезактивации почв после чернобыльской аварии.

Выбор методов дезактивации проводится по следующим критериям:

- природа радионуклидов, подлежащих удалению (тип, физико-химическое состояние);

- тип почвы;

- контрольные уровни, которые должны быть достигнуты в результате дезактивации;

- назначение дезактивированной почвы (использование, захоронение);

- расположение участка дезактивации;

- характер, количество и переработка отходов дезактивации;
- безопасность персонала;
- экономический баланс дезактивации.

Применение дезактивации при очистке больших территорий требует адаптации известных методов к новым условиям. Разработка или применение технологий дезактивации непременно должны сопровождаться рассмотрением проблемы вторичных отходов с точки зрения как их количества, так и природы. Выбор методов дезактивации следует делать с учетом минимизации количества отходов. Очевидно, при дезактивации желательно использовать технологии, оставляющие после окончания процесса наименьшие количества отходов или отходы, которые легко подвергаются компактированию и утилизации.

5.6. Основные задачи и направления радиоэкологических исследований

Среди многих проблем экологии, возникших перед человечеством в последние годы, постоянное внимание общественности привлекает радиоактивное загрязнение окружающей среды.

Состояние радиационной безопасности, особенно обострившееся в последние годы, требует глубокого изучения поведения радионуклидов в окружающей среде. Можно отметить следующие основные задачи и направления радиоэкологических исследований: изучение и оценка источников радиоактивного загрязнения; разработка современных методов радиохимического контроля объектов окружающей среды (воздух, природные и сточные воды, почвы и подстилающая поверхность); исследование поведения и распределения радионуклидов в природной среде; решение проблемы утилизации ядерных материалов, обращение с высокорadioактивными отходами и реабилитация загрязненных территорий.

Для решения актуальных задач, связанных с изучением поведения радионуклидов в объектах окружающей среды и мониторингом загрязненных территорий, необходимы радиоэкологические и радиационные исследовательские лаборатории. Эффективное решение этих задач может быть достигнуто:

- разработкой новых экстракционных и сорбционных методов концентрирования и выделения актинидов, технеция

и редкоземельных элементов из различных объектов окружающей среды с использованием новых макроциклических экстрагентов и комплексообразующих сорбентов;

– исследованием химических свойств трансурановых элементов, в том числе окислительно-восстановительных реакций в сильнощелочных средах;

– изучением радиационных процессов в конденсированных фазах и радиационной устойчивости новых экстрагентов и сорбентов; синтезом соединений урана и других актинидов в виде наноматериалов, а также изучением их структурных особенностей и свойств.

Основные трудности радиохимического анализа связаны с тем, что концентрация радионуклидов в объектах окружающей среды чрезвычайно мала, а большинство из наиболее опасных альфа-излучателей не имеет изотопных носителей. Поэтому методы их определения включают весьма трудоемкие химические операции отделения от большой массы матрицы анализируемого образца. В литературе подробно описаны методики отбора проб для оценки уровня загрязнения земной поверхности радионуклидами, методы перевода радионуклидов в растворимое состояние, методы их концентрирования, выделения и разделения. Содержание большинства радионуклидов после их концентрирования и выделения в радиохимически чистом состоянии достаточно просто может быть измерено радиометрическими методами. Современные приборы и установки позволяют определять радиоцезий с пределом обнаружения около 10 мБк, радиостронций – 10 мБк, плутоний – 1 мБк. Вместе с тем при решении задач долгосрочного прогнозирования радиационной обстановки в изучаемом регионе необходимы сведения о взаимодействии радионуклидов с основными компонентами биогеоценозов, что требует более полной информации об их химическом составе. Поэтому в настоящее время все большее применение находят такие методы анализа объектов окружающей среды на содержание радионуклидов и других элементов, как нейтронно-активационный, масс-спектрометрический, лазерный флуоресцентно-спектроскопический, жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия и др. Одним из наиболее чувствительных и вместе с тем простых методов является люминесцентный метод определения урана, нептуния, плутония, америция и кюрия.

Для контроля загрязнения природной среды радионуклидами и прогнозирования их поведения в экосистемах наряду

с информацией об общем содержании радионуклидов и закономерностях их распределения необходимо знать также формы их нахождения, которые в основном определяют миграционную способность радионуклидов в системах «почва – растения», «почва – поверхностные и грунтовые воды», «вода – взвеси – донные отложения» и т.д. Этот непростой вопрос еще мало изучен, что связано в первую очередь с трудностями методического характера.

Данные о формах нахождения радионуклидов в объектах окружающей среды позволяют: получить дополнительную информацию об источниках поступления радионуклидов в биосферу; выявить изотопные и неизотопные носители с целью оптимизации радиоэкологических исследований; разработать модели физико-химических процессов с участием радионуклидов (сорбции, гидролиза, коллоидообразования, окислительно-восстановительных процессов); разработать модели локального поведения радионуклидов, т.е. двух и трехмерных моделей их гидродинамической и гидрохимической миграции; прогнозировать глобальное изменение радиационной ситуации в регионе; разработать комплексный план реабилитации природных вод и почв.

Решение современных проблем радиохимии, в том числе радиоэкологических, должно базироваться на новых фундаментальных знаниях, прежде всего в области: изучения неизвестных химических свойств актинидов и осколочных элементов (состояние в растворах, твердых телах и газовой фазе, окислительно-восстановительные реакции, реакции комплексообразования); синтеза новых эффективных, селективных и устойчивых экстрагентов, разбавителей и сорбентов; теории экстракционных, сорбционных, осадительных и других процессов выделения и разделения; изучения фазовых равновесий в сложных гетерогенных, многокомпонентных системах; исследования ядерно-химических процессов в минералах, горных породах и искусственных композитных материалах.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Инструкция по радиационной безопасности при работе с источниками ионизирующего излучения

Радиоактивные источники используются во всем мире в медицине, промышленности, сельском хозяйстве, научных исследованиях и в образовании; они также используются в некоторых военных целях. Все радиоактивные вещества относятся к источникам ионизирующих излучений (далее – ИИИ). Многие из них находятся в форме закрытых источников с радиоактивными материалами, которые надежно заключены или связаны внутри соответствующей капсулы или оболочки. Риски, обусловленные этими источниками, варьируются в широких пределах в зависимости от таких факторов, как используемые радионуклиды, физическая и химическая форма и активность.

Источники ионизирующих излучений могут быть закрытыми и открытыми. Пользователь ИИИ либо структурное подразделение пользователя, где осуществляется обращение с ИИИ, является радиационным объектом.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Инструкция распространяется на все подразделения, производящие, вырабатывающие, перерабатывающие, применяющие, хранящие, обезвреживающие радиоактивные вещества (далее – РВ) и другие источники ионизирующего излучения искусственного или природного происхождения, и обязательна для выполнения при эксплуатации радиационных и ядерных объектов, проектировании, реконструкции, строительстве участков, предназначенных для работ с ИИИ и РВ.

2. Настоящая Инструкция регламентирует требования по защите персонала от вредного радиационного воздействия при всех условиях облучения и порядок обращения с ИИИ и РАО. Инструкция разработана на основании:

– Закона Республики Беларусь от 5 января 1998 г. «О радиационной безопасности населения» № 122-З (с изменениями и дополнениями, внесенными законами Республики Беларусь от 21 декабря 2005 г. № 72-З, от 6 ноября 2008 г. № 440-З);

– санитарных норм и правил «Требования к обеспечению радиационной безопасности персонала и населения при осуществлении деятельности по использованию атомной энергии и источников ионизи-

рующего излучения», утвержденных постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 31 декабря 2013 г. № 137;

- санитарных норм и правил «Требования к радиационной безопасности», гигиенического норматива «Критерии оценки радиационного воздействия», утвержденных постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 28 декабря 2012 г. № 213 (далее – Санитарных норм и правил);

- Санитарных правил обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2005) 2.6.6.11-7-2005, утвержденных постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 7 апреля 2005 г. № 45;

- норм и правил по обеспечению ядерной и радиационной безопасности «Безопасность при обращении с ИИИ. Общие положения», утвержденных постановлением Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь от 31 мая 2010 г. № 22;

- норм и правил по обеспечению ядерной и радиационной безопасности «Безопасность при обращении с РАО. Общие положения», утвержденных постановлением Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь от 28 сентября 2010 г. № 47;

- других нормативных и организационно-технических документов.

3. На основании требований настоящей Инструкции, нормативных правовых актов, технических нормативных правовых актов и организационно-технических документов по радиационной безопасности разрабатываются инструкции по радиационной безопасности в подразделениях организации, в которой проводятся работы с ИИИ.

4. Ответственность за выполнение настоящей Инструкции возлагается на руководителей подразделений и лиц, ответственных за радиационную безопасность в подразделениях. Лицо, ответственное за радиационную безопасность в целом по организации, назначается приказом.

5. Общий контроль за выполнением Инструкции пользователями осуществляется Отделом радиационной безопасности (ОРБ) организации.

6. Знание и строгое выполнение требований настоящей Инструкции всеми юридическими, физическими лицами независимо от их подчиненности и форм собственности и персоналом организации является обязательным. Невыполнение требований настоящей Инструкции является грубым нарушением радиационной безопасности, производственной санитарии. Виновные несут административную и уголовную ответственность в порядке, установленном законодательством Республики Беларусь.

7. Инструкция подлежит пересмотру один раз в три года, а также при изменении законодательных актов Республики Беларусь, нормативных правовых актов, технических нормативных правовых актов, регламентирующих вопросы радиационной безопасности.

8. Основные понятия, термины и их определения в значениях, установленных Законом Республики Беларусь от 5 января 1998 г. «О радиационной безопасности населения» (Ведамасці Нацыянальнага сходу Рэспублікі Беларусь, 1998, № 5, ст. 25), Законом Республики Беларусь от 30 июля 2008 г. «Об использовании атомной энергии» (Национальный реестр правовых актов Республики Беларусь, 2008, № 187, 2/1523), Законом Республики Беларусь от 6 января 2009 г. «О социальной защите граждан, пострадавших от катастрофы на Чернобыльской АЭС, других радиационных аварий» (Национальный реестр правовых актов Республики Беларусь, 2009, № 17, 2/1561), санитарных норм и правил «Требования к радиационной безопасности», утвержденных постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 28 декабря 2012 г. № 213:

аварийная ситуация – внештатная ситуация, которая требует принятия оперативных мер для смягчения опасности или неблагоприятных последствий для здоровья человека и безопасности или качества жизни, имущества или окружающей среды и охватывает ядерные (аварийные ситуации, в которых имеется реальная или воспринимаемая опасность вследствие энергии, выделяющейся в результате ядерной цепной реакции или распада продуктов цепной реакции) и радиационные аварийные ситуации, а также обычные аварийные ситуации, такие как пожары, выбросы опасных химических веществ, бури, ураганы или землетрясения, в случае которых для смягчения эффектов воспринимаемой опасности требуются оперативные меры;

аварийное облучение – облучение в результате ядерной или радиационной аварии;

аварийный работник – лицо, выполняющее конкретные действия, направленные на смягчение последствий аварийной ситуации для здоровья и безопасности человека, качества жизни, собственности и окружающей среды, которое может подвергнуться облучению, превышающему соответствующие пределы доз облучения для персонала или населения;

активность – мера радиоактивности какого-либо количества радионуклида, находящегося в данном энергетическом состоянии в данный момент времени:

$$A = dN/dt,$$

где A – активность; dN – ожидаемое число спонтанных ядерных превращений из данного энергетического состояния, происходящих за промежуток времени dt . В Международной системе единиц (далее – система СИ) единицей активности является обратная секунда (c^{-1}), называемая беккерель (Бк). Использувавшаяся ранее внесистемная единица активности кюри (Ки) составляет $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк;

восстановительные меры – мероприятия, которые могут проводиться в целях снижения радиационного облучения, обусловленного наличием аварийного радиоактивного загрязнения на участках земной поверхности, посредством мер, применяемых в отношении собственно радиоактивного загрязнения, источника загрязнения или путей поступления облучения к людям;

годовая доза – сумма дозы, полученной от внешнего облучения в течение года, и ожидаемой дозы от поступления радионуклидов в этом году;

годовая эффективная (эквивалентная) доза – сумма эффективной (эквивалентной) дозы внешнего облучения человека, полученной за календарный год, и ожидаемой эффективной (эквивалентной) дозы внутреннего облучения, обусловленной поступлением в организм радионуклидов за этот же год. Единица годовой эффективной дозы – зиверт (Зв);

граничная доза – заблаговременно введенное ограничение индивидуальной дозы облучения от данного источника, обеспечивающее базовый уровень защиты для большинства лиц, облучаемых данным источником в повышенных дозах, и служащее для установления верхней границы дозового диапазона, внутри которого проводится оптимизация защиты для данного источника излучения;

граничный риск – значение, связанное с определенным источником, которое обеспечивает базовый уровень защиты для людей, подвергающихся наибольшему риску от данного источника. Этот риск зависит от вероятности непреднамеренного облучения и вероятности нанесения вреда вследствие облучения. Граничный риск соответствует граничной дозе, но он относится к потенциальному облучению;

дезактивация – удаление или снижение радиоактивного загрязнения с какой-либо поверхности или из какой-либо среды;

действующий уровень вмешательства – установленный уровень измеряемой величины, который соответствует общему критерию реагирования;

детерминированный эффект – воздействие на здоровье излучения, для которого обычно существует пороговый уровень дозы, выше которого тяжесть проявления этого эффекта возрастает с увеличением дозы в органе или ткани.

$$D_T = (1/m_T) \int_{m_T} D dm,$$

где D_T – средняя поглощенная доза в определенном органе или ткани человеческого тела; m_T – масса органа или ткани; D – поглощенная доза в элементе массы dm ;

досмотровое устройство визуализации – устройство визуализации, разработанное специально для получения изображений при

досмотре физических лиц или грузовых транспортных средств с целью обнаружения предметов, спрятанных на теле или внутри тела человека, в грузе либо в транспортном средстве;

закрытый источник ионизирующего излучения – источник излучения, устройство которого исключает поступление содержащихся в нем радионуклидов в окружающую среду в условиях применения и износа, на которые он рассчитан;

защитная мера – мера, принимаемая в целях устранения или снижения доз облучения, которые в противном случае могут быть получены в ситуациях аварийного облучения или ситуациях существующего облучения;

зона контроля – территория, внутри которой вводятся или могут быть введены специальные меры защиты и безопасности для контроля нормального облучения или для предотвращения распространения загрязнения в процессе нормальной эксплуатации и которая, как правило, находится внутри зоны наблюдения;

зона радиационной аварии – территория, на которой установлен факт радиационной аварии;

изъятие – установление уполномоченным органом государственного управления того, что источник излучения или практической деятельности не нуждается в некоторых аспектах регулирования;

индивидуальный дозиметрический контроль – это контроль с использованием измерений, осуществляемых индивидуальными приборами (устройствами), которые носят работники, или измерений количеств радиоактивных веществ, находящихся у них в организме или на их теле;

исключение – умеренное исключение облучения определенной категории из-под действия требований регулирования безопасности;

квота – часть предела дозы, установленная для ограничения облучения населения от конкретного техногенного источника излучения и пути облучения (внешнее поступление с водой, пищей и воздухом);

коллективная эффективная доза – мера коллективного риска возникновения стохастических эффектов облучения, которая равна сумме индивидуальных эффективных доз. Единица эффективной коллективной дозы – человеко-зиверт (чел.-Зв);

население – все лица, включая персонал вне работы с источниками ионизирующего излучения;

наряд-допуск – задание на безопасное производство работы, оформленное на специальном бланке установленной формы и определяющее содержание, место работы, время ее начала и окончания, условия ее безопасного выполнения, необходимые меры безопасности (в том числе по радиационной, пожарной безопасности и на газифицированных рабочих местах), состав бригады и работников, ответственных за безопасное выполнение работы;

облучение – воздействие на человека ионизирующего излучения;

облучение населения – облучение лиц из населения в результате воздействия источников излучения в ситуациях планируемого, аварийного и существующего облучения, кроме любого профессионального или медицинского облучения;

обращение с радиоактивными отходами – деятельность, связанная со сбором, обезвреживанием, переработкой, хранением и (или) захоронением, а также перевозкой радиоактивных отходов;

общие критерии реагирования – уровни для конкретных защитных действий и других мер, выраженные в виде прогнозируемой или полученной дозы облучения;

ожидаемая эквивалентная доза $H_t(\tau)$ – временной интеграл мощности эквивалентной дозы в отдельной ткани или органе в результате поступления радиоактивного материала в организм условного человека при условии, что время интегрирования измеряется в годах:

$$H_t(\tau) = \int_0^{\tau} H_t(t) dt;$$

ожидаемая эффективная доза $E(\tau)$ – сумма произведений ожидаемых эквивалентных доз в органе или ткани на соответствующие взвешивающие коэффициенты для ткани (w_t), где τ – время суммирования доз, выраженное в годах после поступления радиоактивного вещества в организм. Устанавливается полный период оценки, равный 50 годам для взрослых и 70 годам для детей:

$$E(\tau) = \sum_t w_t \cdot H_t(\tau);$$

освобождение от контроля – освобождение радиоактивных материалов или радиоактивных предметов в рамках разрешенной практической деятельности от любого дальнейшего регулирующего контроля, осуществляемого уполномоченным органом государственного управления;

открытый источник ионизирующего излучения – источник излучения, при использовании которого возможно поступление содержащихся в нем радионуклидов в окружающую среду;

переселение – не имеющие экстренного характера вывоз или массовое перемещение людей с загрязненной территории (зоны) с целью предотвращения хронического облучения. Переселение считается переселением на постоянное жительство, если его продолжительность превышает один или два года и возвращение не предусматривается; в противном случае оно квалифицируется как временное переселение;

поглощенная доза D – величина энергии ионизирующего излучения, переданная веществу:

$$D = dE/dm,$$

где dE – средняя энергия, переданная ионизирующим излучением веществу, находящемуся в элементарном объеме; dm – масса вещества в этом объеме. Энергия может быть усреднена по любому определенному объему и в этом случае средняя доза облучения будет равна полной энергии, переданной объему, деленной на массу этого объема. В единицах системы СИ поглощенная доза измеряется в джоулях, деленных на килограмм (Дж/кг), и имеет специальное название – грей (Гр). Используемая ранее внесистемная единица рад равна 0,01 Гр;

потенциальное облучение – предполагаемое облучение, которое может иметь место в результате радиационной аварии, включая отказы оборудования и ошибки во время эксплуатации;

практическая деятельность – любая деятельность человека, при осуществлении которой вводятся дополнительные источники облучения или создаются дополнительные пути облучения, либо увеличивается число людей, подвергающихся облучению, либо изменяется структура путей облучения от существующих источников так, что увеличивается либо само облучение, либо вероятность облучения людей, либо число облучаемых людей;

предел годового поступления – допустимый уровень поступления данного радионуклида в организм в течение года, который при монофакторном воздействии приводит к облучению условного человека ожидаемой дозой, равной соответствующему пределу годовой дозы облучения;

предел дозы – величина годовой эффективной или эквивалентной дозы техногенного облучения, которая не должна превышать в условиях нормальной работы. Соблюдение предела годовой дозы предотвращает возникновение детерминированных эффектов, а вероятность стохастических эффектов сохраняется при этом на приемлемом уровне;

природное облучение – облучение, которое обусловлено природными источниками излучения;

природный источник излучения – источник ионизирующего излучения природного происхождения, на который распространяется действие настоящих Санитарных норм и правил;

профессиональное облучение – любое облучение работников в процессе выполняемой ими работы;

работа с источником ионизирующего излучения – все виды обращения с источником ионизирующего излучения на рабочем месте, включая радиационный контроль;

рабочее место – место постоянного или временного пребывания персонала для выполнения производственных функций в условиях воздействия ионизирующего излучения;

радиационная защита – защита людей от облучения в результате воздействия ионизирующих излучений и средства ее обеспечения;

радиационный контроль – получение информации о радиационной обстановке в организации, окружающей среде и об уровнях облучения людей (включая радиометрический и дозиметрический контроль);

радиационный мониторинг – измерение уровня дозы, мощности дозы или активности для оценки или контроля облучения в результате воздействия излучения или радиоактивных веществ, а также интерпретация результатов;

радиационный мониторинг источника – измерение активности выбросов радиоактивного материала в окружающую среду или мощностей внешней дозы от источников, имеющих отношение к установке или деятельности;

радиационный мониторинг окружающей среды – измерение мощностей дозы внешнего облучения от источников в окружающей среде или концентраций радионуклидов в экологических средах;

радиационный мониторинг рабочего места – мониторинг (контроль) с проведением измерений в конкретных условиях рабочего места;

радиационный объект – пользователь источников ионизирующего излучения либо структурное подразделение пользователя, где осуществляется обращение с техногенными источниками ионизирующего излучения;

радиационный риск – вероятность возникновения у человека или его потомства какого-либо вредного эффекта в результате облучения;

радиоактивное вещество – вещество в любом агрегатном состоянии, содержащее радионуклиды с активностью, на которые распространяются требования настоящих Санитарных норм и правил;

репрезентативное лицо – индивидуум, получивший дозу излучения, которая репрезентативна для наиболее высокооблученных индивидуумов в популяции;

референтный уровень – в ситуациях аварийного или существующего облучения – уровень дозы, риска или активности радионуклидов, выше которого планировать допустимое облучение неприемлемо, а ниже которого следует продолжать оптимизацию защиты и безопасности. Выбранная величина референтного уровня будет зависеть от сложившихся обстоятельств в рассматриваемой ситуации облучения;

санитарный пропускник (далее – санпропускник) – комплекс помещений и оборудования, предназначенных для смены одежды, обуви, санитарной обработки персонала, контроля радиоактивного

загрязнения кожных покровов, средств индивидуальной защиты, специальной и личной одежды персонала;

санитарный шлюз (далее – саншлюз) – помещение, предназначенное для предварительной дезактивации и смены дополнительных средств индивидуальной защиты;

средство индивидуальной защиты (далее – СИЗ) – средство защиты персонала от внешнего облучения, поступления радиоактивных веществ внутрь организма и радиоактивного загрязнения кожных покровов;

ситуация аварийного облучения – ситуация облучения, которая возникает в результате аварии, злоумышленного действия или любого другого непредвиденного события и требует немедленных действий в целях недопущения или уменьшения неблагоприятных последствий;

ситуация планируемого облучения – ситуация облучения, которая возникает в результате запланированной эксплуатации источника или запланированной деятельности, которая приводит к облучению от источника;

ситуация существующего облучения – ситуация, в которой облучение уже существует и требуется принятие решения о необходимости контроля;

смягчающая мера – мера, немедленно принимаемая оператором или иной стороной с целью уменьшения потенциальной возможности развития условий, которые приведут к облучению или выбросу радиоактивного материала, требующему принятия аварийных мер (осуществления действий в аварийной ситуации) на площадке или за ее пределами, или с целью смягчения режима источника, который может привести к облучению или выбросу радиоактивного материала, требующему принятия аварийных мер на площадке или за ее пределами;

срочная защитная мера – защитная мера в случае аварийной ситуации, которая в целях обеспечения ее эффективности должна выполняться оперативно (обычно в течение нескольких часов) и эффективность которой в случае задержки ее принятия будет заметно снижена. К срочным защитным мерам относятся: эвакуация, дезактивация людей, укрытие, защита органов дыхания, блокирование щитовидной железы, а также введение ограничений в отношении потребления потенциально загрязненных пищевых продуктов. Все меры, которые не относятся к срочным защитным мерам, являются долгосрочными (например, переселение, сельскохозяйственные контрмеры и восстановительные меры);

срочная предупредительная защитная мера – защитная мера в случае ядерной или радиационной аварийной ситуации, которая должна быть принята до или вскоре после выброса радиоактивного

материала или до облучения, с учетом создавшейся обстановки, чтобы предотвратить или уменьшить риск развития серьезных детерминированных эффектов;

стохастический эффект – радиационно индуцированное (вызванное излучением) воздействие на здоровье, вероятность возникновения которого повышается при более высоких дозах излучения; а тяжесть проявления (если оно имеет место) от дозы не зависит;

техногенное облучение – облучение от техногенных источников как в нормальных, так и в аварийных условиях, за исключением медицинского облучения пациентов;

техногенный источник излучения – источник ионизирующего излучения, специально созданный для его полезного применения или являющийся побочным продуктом этой деятельности;

удельная (объемная) активность – отношение активности A радонуклида в веществе к массе m (объему V) вещества:

$$A_m = A/m \text{ или } A_v = A/V,$$

где A_m – удельная активность; A_v – объемная активность. Единица удельной активности – беккерель на килограмм (Бк/кг). Единица объемной активности – беккерель на метр кубический (Бк/м³);

условный человек – идеализированный субъект, для которого эквивалентные дозы в органах или тканях рассчитаны путем усреднения соответствующих доз для условного мужчины и условной женщины. Эквивалентные дозы для условного человека используются для расчета эффективной дозы путем умножения этих доз на соответствующие взвешивающие коэффициенты для тканей;

устройство, генерирующее ионизирующее излучение, – электрофизическое устройство, в котором ионизирующее излучение возникает за счет изменения скорости заряженных частиц, их аннигиляции или ядерных реакций;

уровень изъятия – значение, установленное уполномоченным органом государственного управления и выраженное в единицах активности (удельной, объемной или поверхностной), или суммарной активности, мощности дозы или энергии излучения, при котором или ниже которого в отношении источника излучения нет необходимости применять некоторые или все аспекты регулирующего контроля;

уровень освобождения от контроля – значение, установленное уполномоченным органом государственного управления и выраженное в единицах активности (удельной, объемной или поверхностной), при котором или ниже которого регулирующий контроль источника излучения, используемого в практической деятельности, являющейся объектом уведомления или официального разрешения, может быть отменен;

эвакуация – неотложное, временное перемещение (вывод) людей с территории с целью предотвратить или уменьшить краткосрочное радиационное облучение в случае аварийной ситуации;

эквивалентная доза $H_{\tau,R}$ – поглощенная доза в органе или ткани, умноженная на соответствующий взвешивающий коэффициент для данного вида излучения, W_R :

$$H_{\tau,R} = W_R D_{\tau,R},$$

где $D_{\tau,R}$ – поглощенная доза от излучения типа R , усредненная по ткани или органу; W_R – взвешивающий коэффициент для излучения R . Эквивалентная доза отражает размер наносимого вреда. При воздействии различных видов излучения с различными взвешивающими коэффициентами эквивалентная доза определяется как сумма эквивалентных доз для этих видов излучения:

$$H_{\tau} = \sum_R H_{\tau,R}.$$

Единицей измерения эквивалентной дозы является зиверт (Зв), который равен 1 Дж/кг;

эквивалентная равновесная объемная активность (далее – ЭРОА) **дочерних продуктов изотопов радона** – ^{222}Rn и ^{220}Rn – взвешенная сумма объемных активностей короткоживущих дочерних продуктов изотопов радона – ^{218}Po (RaA), ^{214}Pb (RaB), ^{214}Bi (RaC), ^{212}Pb (ThB), ^{212}Bi (ThC) соответственно:

$$\text{ЭРОА}_{\text{Rn}} = 0,10 \text{ A RaA} + 0,52 \text{ A RaB} + 0,38 \text{ A RaC},$$

$$\text{ЭРОА}_{\text{Rn-220}} = 0,91 \text{ A ThB} + 0,09 \text{ A ThC},$$

где A Ra, A Th – объемные активности дочерних продуктов изотопов радона.

9. Биологическое действие ионизирующего излучения.

Работа с ИИИ связана с опасностью облучения работников (персонала). Вредное воздействие может оказывать внешнее облучение (ИИИ находится вне организма), внутреннее облучение (при попадании радиоактивных веществ внутрь организма через органы дыхания, кожу, пищевой тракт) и смешанное (внешнее и внутреннее) облучение.

Ионизирующее излучение, воздействуя на организм человека, приводит к изменению биохимических процессов, в результате чего может произойти нарушение жизнедеятельности организма или отдельных его систем.

Основные особенности биологического воздействия ионизирующего излучения:

– человек не ощущает действия излучения на организм;

– видимые поражения кожного покрова, недомогание, характерные для лучевого заболевания, появляются не сразу, а спустя некоторое время;

– суммирование доз происходит скрыто.

Особую опасность представляют РВ при попадании внутрь организма, так как происходит непосредственный контакт с внутренними органами и тканями, увеличивается время облучения (облучение происходит круглосуточно), радионуклиды избирательно отлагаются в критических органах и тканях (например, стронций, барий, плутоний – в скелете; церий, лантан – в печени; цезий – в мышцах; йод – в щитовидной железе).

На степень радиационной опасности при внутреннем облучении влияет период полураспада (время, в течение которого активность радионуклида уменьшается вдвое) и период полувыведения радионуклида (время, в течение которого количество радионуклидов, находящихся в организме, уменьшается наполовину).

Правильно организованный режим дня и лечебно-профилактическое питание способствуют выведению радиоизотопов из организма.

Основными источниками радиационной опасности являются:

альфа-излучение – ионизирующее излучение, состоящее из альфа-частиц (ядер гелия), испускаемых при ядерных превращениях. Защитой от альфа-излучения может служить спецодежда, СИЗ. Опасность же представляют альфа-частицы, попадающие внутрь организма через органы дыхания, пищеварения, через повреждения и раны на кожных покровах;

бета-излучение – поток электронов и позитронов, испускаемый при ядерных превращениях. Защитой от бета-излучения являются вещества с малым атомным номером (алюминий, оргстекло и др.). Бета-активные вещества представляют опасность при внешнем облучении и при попадании внутрь организма;

гамма-излучение – фотонное (электромагнитное) излучение, испускаемое при ядерных превращениях или аннигиляции частиц, обладает большой проникающей способностью. Представляет опасность при внешнем облучении. Защитой от гамма-излучения являются вещества с большим атомным номером (свинец, железо, бетон, вода и др.);

нейтронное излучение – поток элементарных частиц, не имеющих заряда с массой 1,008655 а.е.м. Представляет опасность при внешнем облучении. Защитой от него являются водородсодержащие замедляющие вещества (бетон, парафин, вода) и вещества с большим сечением поглощения (бор, кадмий).

10. Санитарные нормы и правила «Требования к радиационной безопасности» применяются к трем категориям облучения: профессиональное облучение, облучение населения, медицинское облуче-

ние в ситуациях планируемого, аварийного и существующего облучения. Суммарная доза от всех видов облучения используется для оценки радиационной обстановки и ожидаемых медицинских последствий, а также для обоснования защитных мероприятий и оценки их эффективности.

11. Требования санитарных норм и правил «Требования к радиационной безопасности» не распространяются на источники ионизирующего излучения, создающие при любых условиях обращения с ними:

- индивидуальную годовую эффективную дозу не более 10 мкЗв; индивидуальную годовую эквивалентную дозу в коже не более 50 мЗв и в хрусталике глаза не более 15 мЗв;

- коллективную эффективную дозу за год не более 1 чел.-Зв либо когда при коллективной эффективной дозе более 1 чел.-Зв оценка по принципу оптимизации показывает нецелесообразность снижения коллективной эффективной дозы.

12. Требования санитарных норм и правил «Требования к радиационной безопасности» не распространяются также на космическое излучение на поверхности Земли и внутреннее облучение человека, создаваемое природным калием, на которые практически невозможно влиять.

13. Перечень и порядок освобождения источников ионизирующего излучения от регулирующего контроля устанавливается отдельными техническими нормативными правовыми актами.

14. Для обеспечения радиационной безопасности при нормальной эксплуатации источников ионизирующего излучения необходимо руководствоваться следующими основными принципами:

- непревышение допустимых пределов индивидуальных доз облучения граждан от всех источников ионизирующего излучения (**принцип нормирования**);

- запрещение всех видов деятельности по использованию источников ионизирующего излучения, при которых полученная для человека и общества польза не превышает риск возможного вреда, причиненного превышающим естественный радиационный фон облучением (**принцип обоснования**);

- поддержание на достижимо низком уровне с учетом экономических и социальных факторов индивидуальных доз облучения и числа облучаемых лиц при использовании любого источника ионизирующего излучения (**принцип оптимизации**).

15. Устанавливаются следующие категории облучаемых лиц:

- персонал;

- все население, включая лиц из персонала, вне сферы и условий их производственной деятельности.

16. Для категорий облучаемых лиц устанавливаются три класса нормативов:

- основные пределы доз облучения;
- граничные дозы и референтные уровни;
- допустимые уровни монофакторного воздействия (для одного радионуклида, одного пути поступления или одного вида внешнего облучения), являющиеся производными от основных пределов доз облучения, пределы годового поступления, допустимые среднегодовые объемные активности, среднегодовые удельные активности и др.

17. Граничные дозы для ситуаций планируемого облучения представляют собой базовый уровень защиты и почти всегда находятся ниже, чем установленный предел дозы облучения.

При планировании необходимо обеспечить условия, при которых рассматриваемый источник ионизирующего излучения не будет создавать дозы облучения выше граничного значения. Оптимизация защиты позволит установить приемлемый уровень дозы облучения ниже граничного значения. Этот оптимизированный уровень затем станет ожидаемым результатом запланированных защитных мероприятий.

При профессиональном облучении граничная доза – это величина индивидуальной дозы облучения, ограничивающая набор вариантов обеспечения защиты только такими, которые, как ожидается, создадут дозы облучения ниже граничной дозы и которые только и рассматриваются в процессе оптимизации. При облучении населения граничная доза – это верхняя граница годовых доз облучения, которые население может получить от плановой эксплуатации конкретного контролируемого источника.

В случае медицинского облучения граничная доза – это значение, связанное с данным источником, которое применяется в процессе оптимизации защиты лиц, обеспечивающих уход и комфортные условия для пациентов, подвергающихся радиологическим процедурам, и защиты лиц, добровольно подвергающихся облучению в рамках биомедицинских исследований. Значения граничных доз и референтных уровней, используемых в системе радиационной защиты, приведены в гигиеническом нормативе «Критерии оценки радиационного воздействия» (далее – Гигиенический норматив).

18. Пределы годового поступления и допустимые среднегодовые объемные активности рассчитываются исходя из пределов доз облучения, равных 20 мЗв в год для персонала и 1 мЗв в год для населения и устанавливаются отдельными гигиеническими нормативами, утверждаемыми Министерством здравоохранения Республики Беларусь.

19. При одновременном воздействии на человека источников внешнего и внутреннего облучения суммарная годовая эффективная доза не должна превышать установленных пределов доз облучения.

20. При обосновании защиты от источников потенциального облучения в течение года принимаются следующие значения обобщенного граничного риска: для персонала – $2,0 \cdot 10^{-4}$ в год (вероятность возникновения смертельного рака, связанного со среднегодовой дозой профессионального облучения 5 мЗв); для населения – $1,0 \cdot 10^{-5}$ в год.

21. Референтные уровни – в ситуациях аварийного или существующего облучения – уровень дозы, риска или активности радионуклидов, выше которого планировать допустимое облучение неприемлемо, а ниже которого следует продолжать оптимизацию защиты и безопасности. Выбранная величина референтного уровня будет зависеть от сложившихся обстоятельств в рассматриваемой ситуации облучения.

22. Основные пределы доз облучения (ПД) приведены в табл. 1 и не включают в себя дозы от природного и медицинского облучения, а также дозы вследствие радиационных аварий.

Таблица 1. Основные пределы доз облучения

Нормируемые величины*	Пределы доз облучения	
	Персонал	Население
Эффективная доза	20 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет **, но не более 50 мЗв в год ****	1 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 5 мЗв в год
Эквивалентная доза:		
в хрусталике глаза	20 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет (100 мЗв за 5 лет), но не более 50 мЗв в год	15 мЗв в год
коже ***	500 мЗв в год	50 мЗв в год
кистях и стопах	500 мЗв в год	50 мЗв в год

Примечания:

* Допускается одновременное облучение до указанных пределов по всем нормируемым величинам.

** Начало периода усреднения должно совпадать с первым днем соответствующего годового периода после даты ввода в действие гигиенического норматива «Критерии оценки радиационного воздействия» без какого-либо ретроспективного усреднения.

*** Пределы эквивалентной дозы в коже используются в отношении средней дозы на 1 см^2 наиболее высокооблученного участка кожи. Доза в коже также является составляющей эффективной дозы, причем ее величина рассчитывается путем умножения средней дозы для всей кожи на взвешивающий коэффициент для ткани (кожи).

**** Относится к среднему слою толщиной 5 мг/см^2 под покровным слоем толщиной 5 мг/см^2 . На ладонях толщина покровного слоя – 40 мг/см^2 .

23. Поступление радионуклидов через органы дыхания в форме радиоактивных аэрозолей и газов, приведенных в приложениях гигиенического норматива «Критерии оценки радиационного воздействия», при условии неперевышения ПД от воздействия только одного данного фактора.

24. Значения допустимого радиоактивного загрязнения приведены в табл. 2. Уровни общего радиоактивного загрязнения кожи определены с учетом проникновения доли радионуклида в кожу и организм. Общая площадь загрязнения не должна превышать 300 см².

Таблица 2. Допустимые уровни радиоактивного загрязнения, част/(см² · мин)

Объект загрязнения	Загрязнение альфа-активными радионуклидами* част/(см ² · мин)		Загрязнение бета-активными радионуклидами, част/(см ² · мин)
	Отдельные**	Прочие	
Неповрежденная кожа, специальное белье, полотенца, внутренняя поверхность лицевых частей СИЗ	2	2	200***
Основная спецодежда, внутренняя поверхность дополнительных СИЗ, наружная поверхность спецобуви	5	20	2000
Поверхности помещений постоянного пребывания персонала и находящегося в них оборудования	5	20	2000
Поверхность помещений периодического пребывания персонала и находящегося в них оборудования	50	200	10 000
Наружная поверхность дополнительных СИЗ, снимаемых в санитарных шлюзах	50	200	10 000

Примечания:

* Для кожных покровов, спецодежды, спецобуви и других средств индивидуальной защиты нормируется общее (снимаемое и неснимаемое) радиоактивное загрязнение. В остальных случаях нормируется только снимаемое (нефиксированное) загрязнение.

** К отдельным относятся альфа-активные нуклиды, ДОА которых в воздухе рабочих помещений менее 0,3 Бк/м³.

*** Для ⁹⁰Sr+⁹⁰Y допустимое загрязнение кожи, спецбелья и внутренней поверхности лицевых частей СИЗ установлено 40 част/(см² · мин).

25. Минимально значимые удельная активность (МЗУА) и активность в помещении или на рабочем месте приводятся в приложении 13 к Гигиеническому нормативу.

Случаи превышения референтных уровней должны выясняться ОРБ совместно с руководителем структурного подразделения (отдела, лаборатории), где эти превышения произошли. Причины, вызвавшие превышение референтных уровней, должны быть немедленно устранены.

26. Превышение основных дозовых пределов не допускается и является нарушением Гигиенического норматива и настоящей Инструкции. Исключением является планируемое повышенное облучение при ликвидации последствий радиационной аварии.

27. При работе с ИИИ комплекс защитных мер должен обеспечивать защиту людей от внешнего и внутреннего облучения, предотвращать загрязнение воздуха, рабочих помещений, поверхностей, оборудования, тела работающих, а также объектов внешней среды. Каждое рабочее место должно быть подготовлено так, чтобы доза облучения работающих не превысила референтный уровень.

ГЛАВА 2. СИТУАЦИЯ ПЛАНИРУЕМОГО ОБЛУЧЕНИЯ

28. Планируемое повышенное облучение может быть разрешено только при ликвидации последствий аварии в случае спасения людей и (или) предотвращения их облучения. Планируемое повышенное облучение допускается для мужчин старше 30 лет лишь при их добровольном письменном согласии после информирования о возможных дозах облучения и риске для здоровья.

29. Для профессионального облучения работников в возрасте старше 18 лет устанавливаются основные пределы доз облучения согласно приложению 1 к Гигиеническому нормативу.

30. Ожидаемые эффективные дозы облучения на единицу ингаляционного и перорального поступления для персонала приведены согласно табл. 1 приложения 3 к Гигиеническому нормативу.

31. В случае профессионального облучения женщины, уведомившей о беременности или о кормлении грудью, применяются дополнительные ограничения. Наниматели должны обеспечить получение женщинами, которые могут оказаться в зоне контроля или зонах наблюдения или которые могут выполнять служебные обязанности в аварийной ситуации, соответствующей информации относительно: риска для зародыша или плода, обусловленного облучением беременной женщины; важности скорейшего уведомления женщиной своего нанимателя о предполагаемом наступлении беременности или о кормлении грудью; риска последствий для здоровья грудного ребенка, обусловленного пероральным поступлением радиоактивных веществ.

32. Наступление беременности или кормление грудью не должно служить поводом для отстранения от работы. Наниматель женщины, который был уведомлен о ее беременности или кормлении грудью, должен изменить условия ее труда в отношении профессионального облучения, чтобы обеспечить зародышу, плоду или младенцу широкий уровень защиты.

33. Для женщин в возрасте до 45 лет, работающих с источниками ионизирующего излучения, вводятся дополнительные ограничения: эквивалентная доза на поверхности нижней части области живота не должна превышать 1 мЗв в месяц, а поступление радионуклидов в организм за год не должно быть более 1/20 предела годового поступления для персонала. В этих условиях эквивалентная доза облучения плода за 2 месяца невыявленной беременности не превысит 1 мЗв. Для обеспечения выполнения указанного норматива при одновременном воздействии источников внешнего и внутреннего облучения должны соблюдаться основные пределы доз облучения согласно приложению 1 к Гигиеническому нормативу.

34. Администрация должна обеспечить, чтобы ни одно лицо моложе 16 лет не подвергалось или не могло подвергнуться профессиональному облучению.

35. Администрация должна обеспечить, чтобы лицам моложе 18 лет разрешался вход в контролируемую зону только под наблюдением и только для целей обучения и подготовки к работе, при выполнении которой они будут подвергаться или могут подвергнуться профессиональному облучению, или для целей обучения, в процессе которого используются источники.

36. Для профессионального облучения учащихся в возрасте от 16 до 18 лет, которые проходят обучение в целях последующего получения работы, связанной с излучением, и для облучения учащихся в возрасте от 16 до 18 лет, которые пользуются источниками ионизирующего излучения в процессе своего обучения, устанавливаются следующие пределы доз облучения:

- эффективная доза – 6 мЗв в год;
- эквивалентная доза в хрусталике глаза – 20 мЗв в год;
- эквивалентная доза в конечностях (кистях рук и стопах ног) или в коже – 150 мЗв в год.

37. Эффективная доза облучения природными источниками излучения всех работников, включая персонал, не должна превышать 5 мЗв в год в производственных условиях (любые профессии и производства).

38. Средние значения радиационных факторов в течение года, соответствующие при монофакторном воздействии эффективной дозе 5 мЗв за год при продолжительности работы 2000 ч/год, средней ско-

рости дыхания $1,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ и радиоактивном равновесии радионуклидов уранового и ториевого рядов в производственной пыли, составляют:

- мощность эффективной дозы гамма-излучения на рабочем месте – $2,5 \text{ мкЗв}/\text{ч}$;

- ЭРОARn в воздухе зоны дыхания – $310 \text{ Бк}/\text{м}^3$;

- ЭРОA Rn-220 в воздухе зоны дыхания – $68 \text{ Бк}/\text{м}^3$;

- удельная активность в производственной пыли урана-238, находящегося в радиоактивном равновесии с членами своего ряда, – $40/f \text{ кБк}/\text{кг}$, где f – среднегодовая общая запыленность воздуха в зоне дыхания, $\text{мг}/\text{м}^3$; удельная активность в производственной пыли тория-232, находящегося в радиоактивном равновесии с членами своего ряда, – $27/f \text{ кБк}/\text{кг}$.

39. При многофакторном воздействии должно выполняться условие: сумма отношений воздействующих факторов к значениям, приведенным в пункте 40 Санитарных норм и правил, не должна превышать 1.

40. Радиационная безопасность населения достигается путем ограничения воздействия от всех основных категорий облучения, указанных в части первой пункта 7 Санитарных норм и правил. Возможности регулирования разных категорий облучения существенно различаются, поэтому регламентация их осуществляется отдельно с применением разных методологических подходов и технических способов.

41. В отношении всех источников облучения населения следует принимать меры как по снижению дозы облучения у отдельных лиц, так и по уменьшению числа лиц, подвергающихся облучению, в соответствии с принципом оптимизации.

42. Для облучения населения устанавливаются основные пределы доз облучения согласно приложению 1 к Гигиеническому нормативу. Пределы эффективной дозы применяются к сумме соответствующих доз внешнего облучения за определенный период и соответствующих ожидаемых доз облучения от поступлений радионуклидов в организм за тот же период. В качестве периода для расчета ожидаемой дозы облучения за счет поступлений в организм обычно принимается срок в 50 лет для взрослых и до 70 лет для детей.

43. Для населения устанавливаются ожидаемые эффективные дозы облучения на единицу ингаляционного и перорального поступления согласно табл. 2–3 приложения 3 к Гигиеническому нормативу.

44. В целях контроля облучения населения от объектов, на которых осуществляется долговременное хранение и (или) захоронение радиоактивных отходов (в том числе долгоживущих), доза облучения населения не должна превышать граничную дозу $0,3 \text{ мЗв}$ в год.

45. При радиационной аварии или обнаружении радиоактивного загрязнения ограничение облучения осуществляется защитными ме-

роприятными, применимыми, как правило, к окружающей среде и (или) человеку. Эти мероприятия могут приводить к нарушению нормальной жизнедеятельности населения, хозяйственного и социального функционирования территории, повлечь за собой не только экономический ущерб, но и неблагоприятное воздействие на здоровье населения, психологическое воздействие на население и неблагоприятное изменение состояния экосистем. Поэтому при принятии решений о характере защитных и других мер реагирования следует руководствоваться следующими принципами:

- предлагаемые защитные и другие меры реагирования должны принести обществу, и прежде всего облучаемым лицам, больше пользы, чем вреда, т.е. уменьшение ущерба в результате снижения дозы облучения должно быть достаточным, чтобы оправдать вред и стоимость защитных и других мер реагирования, включая их социальную стоимость (принцип обоснования защитных и других мер реагирования);

- форма, масштаб и длительность защитных и других мер реагирования должны быть оптимизированы таким образом, чтобы чистая польза от снижения дозы облучения, т.е. польза от снижения радиационного ущерба за вычетом ущерба, связанного с проводимыми защитными и другими мерами реагирования, была бы максимальной (принцип оптимизации защитных и других мер реагирования).

46. Радиационные объекты, объекты использования атомной энергии, ядерные установки и пункты хранения и захоронения радиационных отходов должны быть категоризированы в зависимости от ядерных и связанных со всеми ионизирующими излучениями опасностей. В проекте радиационного объекта должны быть определены и обоснованы зоны аварийного планирования, которые зависят от категории опасности объекта и определяются отдельными техническими нормативными правовыми актами.

47. При аварии, повлекшей за собой радиоактивное загрязнение обширной территории, на основании контроля и прогноза радиационной обстановки устанавливается зона радиационной аварии. В зоне радиационной аварии проводится контроль радиационной обстановки и осуществляются мероприятия по снижению уровней облучения населения на основе требований и принципов, указанных в пунктах 50 и 51 настоящей Инструкции.

48. При проведении защитных мер в аварийной ситуации пределы доз облучения не применяются. Исходя из принципов, указанных в пункте 50 настоящей Инструкции, при планировании защитных мер на случай радиационной аварии органами госсаннадзора устанавливаются критерии реагирования применительно к конкретному радиационному объекту и условиям его размещения с учетом вероятных типов аварии, сценариев развития аварийной ситуации и складывающейся радиационной обстановки.

49. Для принятия решения о проведении срочных защитных мер необходимо руководствоваться: общими критериями реагирования в случае острого облучения, при которых необходимы срочные защитные и другие меры реагирования при любых обстоятельствах для предотвращения или сведения к минимуму тяжелых детерминированных эффектов, установленными согласно приложению 19 к Гигиеническому нормативу; общими критериями реагирования для защитных действий и других мер реагирования, принимаемых в ситуациях аварийного облучения с целью снижения риска стохастических эффектов, установленными согласно приложению 20 к Гигиеническому нормативу.

50. Если полученная доза облучения превышает установленный общий критерий реагирования, то необходимо обеспечить соответствующее медицинское обслуживание облученных лиц, включая лечение, долгосрочный мониторинг здоровья и консультирование психологами.

51. Облучение в эффективной дозе до 100 мЗв в год и эквивалентных дозах не выше двухкратных значений (табл. 1) проводится с разрешения УЗ «Минский городской центр гигиены и эпидемиологии» (МГЦГиЭ).

52. Облучение в эффективной дозе до 200 мЗв в год и четырехкратных значений эквивалентных доз проводится только с разрешения республиканского органа санитарно-эпидемиологической службы Министерства здравоохранения Республики Беларусь.

53. Лица, подвергшиеся облучению в эффективной дозе, превышающей 100 мЗв в течение года, при дальнейшей работе не должны подвергаться облучению свыше 20 мЗв за год. Облучение эффективной дозой свыше 200 мЗв в течение года должно рассматриваться как потенциально опасное. Лица, подвергшиеся такому облучению, должны немедленно выводиться из зоны облучения и направляться на медицинское обследование.

54. Работы по ликвидации последствий аварии и выполнение других работ, связанных с возможным переоблучением персонала, должны проводиться при радиационном контроле по наряду-допуску (приложение 1 к Гигиеническому нормативу).

ГЛАВА 3. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ С ИИИ

55. Все работы с ИИИ организуются в соответствии с программами и планами работ при обосновании необходимости их применения, согласованными с ОРБ и утвержденными директором организации, требованиями настоящей Инструкции и других нормативных правовых актов и технических нормативных правовых актов, регламентирующих вопросы радиационной безопасности, изложенных в пункте 2 настоящей Инструкции.

56. Требования к размещению и планированию радиационных объектов определяются их потенциальной опасностью – возможным радиационным воздействием на население при радиационной аварии.

57. По потенциальной радиационной опасности устанавливается четыре категории радиационных объектов.

К I категории относятся радиационные объекты, при аварии на которых возможно радиационное воздействие на население и введение мероприятий по его радиационной защите.

Во II категории объектов радиационное воздействие при аварии ограничивается территорией санитарно-защитной зоны (СЗЗ).

К III категории относятся объекты, радиационное воздействие которых ограничивается территорией объекта.

К IV категории относятся объекты, радиационное воздействие которых ограничивается помещениями, где проводятся работы с ИИИ.

58. Категория устанавливается на этапе проектирования радиационного объекта. Для действующих объектов категории устанавливаются администрацией по согласованию с МГЦГиЭ.

Вокруг радиационных объектов устанавливаются:

I категории – санитарно-защитная зона (СЗЗ) и зона наблюдения (ЗН);

II категории – СЗЗ;

III категории – СЗЗ ограничивается территорией объекта.

Для IV категории установление зон не предусмотрено.

59. Проектная документация на радиационные объекты должна содержать обоснование мер безопасности при строительстве, реконструкции, эксплуатации, выводе из эксплуатации и в случае возникновения радиационной аварии.

Проектирование защиты от внешнего облучения проводится с коэффициентом запаса 2 по годовой эффективной дозе.

Расчет допустимых выбросов и сбросов радиоактивных веществ проводится исходя из требования непревышения установленного значения квоты предела дозы для населения.

В проекте радиационного объекта должен быть предусмотрен комплекс организационных, технических, санитарно-гигиенических мероприятий по обеспечению радиационной безопасности персонала и населения.

60. Радиационный объект (подразделение, установка), где осуществляется обращение с техногенными ИИИ, до начала его эксплуатации принимается комиссией, в состав которой должны входить: главный инженер организации (лицо, ответственное за радиационную безопасность в организации), заведующий ОРБ, представитель Госатомнадзора, МГЦГиЭ, а для радиационных объектов I и II кате-

горий – и представители местных исполнительных и распорядительных органов. Комиссия устанавливает соответствие принимаемого объекта проекту, требованиям нормативных правовых актов и технических нормативных правовых актов, регламентирующих вопросы радиационной безопасности, условиям сохранности ИИИ, на основе чего решает вопрос о возможности получения ИИИ и эксплуатации объекта.

61. Подразделения организации, осуществляющие деятельность в области обращения с ИИИ, должны получить разрешение от МГЦГиЭ – **санитарный паспорт** на право работы с ИИИ (или на хранение ИИИ до начала эксплуатации) по форме приложения 8 к СанПиН «Требования к обеспечению радиационной безопасности персонала и населения при осуществлении деятельности по использованию атомной энергии и источников ионизирующего излучения», утвержденных постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 31 декабря 2013 г. № 137. Основанием для выдачи санитарного паспорта является акт приемки в эксплуатацию построенного (реконструированного) объекта или акт санитарного обследования действующего объекта. Санитарный паспорт выдается на срок не более трех лет, хранится на радиационном объекте у лица, ответственного за радиационную безопасность. Копия санитарного паспорта направляется в ОРБ организации. По истечении срока действия санитарного паспорта администрация организации направляет **запрос** в МГЦГиЭ об оформлении санитарного паспорта на новый срок.

62. От получения разрешения освобождаются подразделения в случаях, если:

- используются электрофизические устройства, генерирующие ИИ с максимальной энергией не более 5 кэВ; устройства, генерирующие ИИ, при нормальной эксплуатации которых мощность эквивалентной дозы в любой доступной точке на расстоянии 0,1 м от поверхности аппаратуры не превышает 1,0 мкЗв/ч;

- на рабочем месте персонала удельная активность открытых радионуклидных источников меньше МЗУА, или активность источника меньше МЗА, или сумма отношений активности отдельных радионуклидов к их МЗА меньше 1;

- в организации общая активность открытых радионуклидных источников не превышает более чем в 10 раз МЗА или сумму отношений активности разных радионуклидов к их МЗА;

- мощность эквивалентной дозы в любой точке, находящейся на расстоянии 0,1 м от поверхности закрытого радионуклидного ИИИ, не превышает 1,0 мкЗв/ч над фоном. При этом должна быть обеспечена надежная герметизация РВ.

63. Работы с ИИИ разрешаются только в помещениях, указанных в санитарном паспорте.

64. При нарушении правил обеспечения радиационной безопасности и требований настоящей Инструкции администрация организации имеет право в установленном порядке полностью или частично приостановить работы с ИИИ, а органы саннадзора – отозвать санитарный паспорт до истечения срока его действия и поставить вопрос о приостановке или отзыве лицензии Госатомнадзора.

65. К моменту получения ИИИ или до направления в МГЦГиЭ запроса о получении санитарного паспорта на следующий за истекшим срок в папке у ответственного лица должны лежать:

- копии приказов по организации о назначении лиц, ответственных за радиационную безопасность, учет и хранение ИИИ, обращение с радиоактивными отходами, радиационный контроль;
- паспорт на спецвентиляцию и акт поверки ее;
- акт поверки заземления приборов;
- инструкция по радиационной безопасности при работе с ИИИ для персонала в подразделении, согласованная с ОРБ и МГЦГиЭ, утвержденная директором организации.

В инструкции по радиационной безопасности должны быть изложены:

- правила допуска к работе и требования к форме одежды;*
- меры безопасности перед началом работ, при проведении работ, после окончания работ;*
- порядок учета, хранения, получения, выдачи ИИИ;*
- порядок сбора и удаления радиоактивных отходов;*
- содержание помещений;*
- меры индивидуальной защиты;*
- меры радиационной безопасности при пуско-наладочных работах с ИИИ;*
- действия персонала в аварийной ситуации;*
- перечень аварийного комплекта и его расположение;*
- должностные инструкции, определяющие обязанности и ответственность персонала;
- инструкции по эксплуатации радиационных объектов;
- инструкция по действиям персонала в аварийных ситуациях;
- система радиационного контроля на объекте, согласованная с ОРБ и МГЦГиЭ, утвержденная директором организации;
- журнал радиационного контроля;
- карточки индивидуального учета;
- копия списка лиц, допущенных к работам с ИИИ, утвержденная директором организации;
- документ сдачи экзаменов по радиационной безопасности;
- приходно-расходные журналы учета ИИИ;

- акт последней инвентаризации ИИИ;
- акт комиссионной проверки обращения с РАО;
- должны быть подготовлены дополнительные СИЗ, запас моющих средств (дезактивирующие растворы), уборочный инвентарь, аварийные комплекты, а также определены места их хранения. На местах хранения средств ликвидации аварий должна быть надпись «аварийный комплект» с перечнем входящих в него предметов (приложение 2);

- составлен и утвержден руководителем подразделения план-эскиз помещения радиационного объекта с указанием размещения оборудования, мест хранения аварийного комплекта СИЗ, средств дезактивации, ИИИ и сбора РАО;

- в помещениях радиационного объекта мебель, оборудование, инструмент, уборочный инвентарь должны быть закреплены за каждым помещением и маркированы;

- подготовлены акты приемки в эксплуатацию (паспорта) инженерно-технических систем, систем блокировок, сигнализации и т.п., свидетельства о поверке средств радиационного контроля;

- на входные двери каждого помещения нанесен знак радиационной опасности с указанием проводимых работ (или назначения помещения).

При изменении характера работ, переоформлении санитарного паспорта, изменении законодательства, на основании которых инструкции разработаны, они подлежат пересмотру в установленном порядке.

66. Разрешается обращение с ИИИ только в объеме видов радиоактивных веществ и в помещениях, указанных в санитарном паспорте. Общее количество ИИИ не должно превышать значения, приведенного в санитарном паспорте. Разрешение на размещение оборудования и проведение работ, не связанных с применением ИИИ, но обоснованных технологической необходимостью, в этих помещениях указывается в санитарном паспорте.

67. В соответствии с «Положением о порядке государственной регистрации источников ионизирующего излучения», утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 30 апреля 2009 г. № 562, ИИИ должны быть зарегистрированы в Госатомнадзоре.

68. При прекращении работ с ИИИ ставятся в известность ОРБ. Администрация обязана в 10-дневный срок информировать о прекращении работ с ИИИ МГЦГиЭ выдавший санитарный паспорт Госатомнадзор. Оставшиеся радиоактивные вещества передаются в хранилище РВ или другие организации в установленном порядке, РАО – на хранение в хранилище РАО или захоронение. При прекращении работ в изотопных лабораториях составляется акт о радиаци-

онной чистоте помещения, оборудования. При обнаружении радиоактивного загрязнения дезактивация производится силами сотрудников подразделения. Передача помещений для дальнейшего использования проводится на основании заключения МГЦГиЭ.

ГЛАВА 4. ДОПУСК ПЕРСОНАЛА К РАБОТАМ С ИИИ

69. К непосредственной работе с ИИИ допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинский осмотр в установленном порядке, первичный инструктаж по безопасности ведения работ, обучение на рабочем месте и проверку знаний правил безопасного ведения работ и действующих на рабочем месте инструкций. Проверка знаний персонала проводится постоянно действующей комиссией до начала работ и периодически не реже одного раза в год с регистрацией результатов проверки в протоколах.

70. Руководители, лица, ответственные за ядерную и радиационную безопасность, учет и хранение РВ и ИИИ, обращение с РАО, периодически не реже одного раза в три года проходят проверку знаний в комиссии Госатомнадзора.

71. Руководящие инженерно-технические работники организации, осуществляющие организацию, техническое руководство и производство работ, а также связанные с проектированием, изготовлением, монтажом, наладкой, ремонтом, реконструкцией, техническим диагностированием и эксплуатацией оборудования, использующего атомную энергию, обязаны не позднее одного месяца со дня принятия на работу и периодически не реже одного раза в три года проходить проверку знаний правил, норм и инструкций по безопасности при использовании атомной энергии в комиссии Госатомнадзора.

72. Лица, временно привлекаемые к работам с ИИИ в условиях радиационной вредности, проходят проверку знаний не реже одного раза в год.

73. Дополнительные и внеочередные проверки знаний руководителей и инженерно-технических работников должны проводиться:

- при вводе в действие законодательных актов, нормативных правовых актов и технических нормативных правовых актов, регламентирующих вопросы по безопасному использованию атомной энергии, а также дополнений и изменений к ним;

- при введении в эксплуатацию нового оборудования или внедрении новых технологических процессов, применении радионуклидов иной группы радиационной опасности;

- при перерыве в работе по соответствующей специальности более одного года;

- при переводе работника на новое место работы или назначение его на другую должность, которая требует дополнительных знаний

требований нормативных документов по технической безопасности и эксплуатации радиационного объекта;

- по предписаниям ОРБ, представителей органов государственного надзора и контроля, по требованию руководителя подразделения;

- по результатам специальных расследований несчастных случаев, аварий и других инцидентов.

74. Первичный инструктаж с опросом на рабочем месте, повторный, внеплановый и целевой, допуск к работе проводит непосредственный руководитель, ответственный за радиационную безопасность. Результаты фиксируются в «Журнале регистрации инструктажа на рабочем месте» по установленной форме. В перечень инструкций, по которым проводится инструктаж в подразделении, обязательно должны быть включены:

- инструкция по радиационной безопасности;
- система радиационного контроля на объекте;
- референтные уровни;
- инструкция по действиям персонала в аварийной ситуации;
- инструкция о порядке проведения контроля по РБ.

75. Все работающие с ИИИ проходят повторный инструктаж не реже одного раза в шесть месяцев.

76. Внеплановый инструктаж проводится в случаях изменения технологического процесса, требований нормативных правовых актов и технических нормативных правовых актов, характера выполняемых работ, замены или реконструкции оборудования, по предписаниям ОРБ, представителей органов государственного надзора, а также при нарушениях техники безопасности и др.

77. Целевой инструктаж проводится при выполнении работ по нарядам-допускам, при ликвидации аварий, стихийных бедствий, проведении экскурсий на объекты организации.

78. Ответственность за своевременное проведение инструктажа, проверку знаний правил безопасного ведения работ несут руководители подразделений и лица, ответственные за радиационную безопасность в подразделениях.

ГЛАВА 5. ПОРЯДОК ПОЛУЧЕНИЯ, УЧЕТА, ХРАНЕНИЯ, ПЕРЕДАЧИ И ВЫДАЧИ ИИИ

79. ИИИ открытого и закрытого типа, а также комплектующие приборы и установки поступают в организацию по заказам-заявкам в централизованное хранилище ИИИ или непосредственно на объект.

80. В присутствии ответственного за учет ИИИ и РАО в организации и дозиметриста ответственный за ИИИ и РАО в подразделении или на объекте проводит проверку соответствия записей в на-

кладной и на упаковке, целостности пломб. По дозиметрическим измерениям оценивают наличие источника в контейнере. ИИИ учитываются ответственным за ИИИ и РАО в институте в приходно-расходном журнале и компьютерной базе данных института.

81. Ответственный за ИИИ и РАО в организации в 15-дневный срок сообщает о поступлении ИИИ в органы санитарного надзора и Госатомнадзора, ИИИ регистрируются в единой государственной системе учета и контроля (ЕГСУК).

82. Все поступившие в хранилище ИИИ учитываются назначенным приказом директора организации лицом, ответственным за учет, хранение, выдачу ИИИ, в приходно-расходном журнале централизованного хранилища (приложение 6) СанПиН № 137 от 31 декабря 2013 г. Сопроводительные документы передаются в бухгалтерию для оприходования ответственным за ИИИ и РАО в подразделении.

83. До выдачи в подразделения все радиоактивные вещества (РВ) хранятся в централизованном хранилище в обозначенных специальных защитных сейфах или контейнерах с указанием наименования хранимого РВ и его активности.

84. В хранилище ИИИ у лица, ответственного за учет, хранение, выдачу ИИИ, должна находиться карта-схема размещения РВ.

85. Общее количество радиоактивных веществ, находящихся в централизованном хранилище, не должно превышать значения, указанного в санитарном паспорте.

86. В случае прекращения работ с ИИИ в подразделении организации они специальной комиссией передаются в централизованное хранилище до получения разрешения на проведение работ.

87. Из централизованного хранилища в подразделения ИИИ выдаются ответственным лицам в подразделениях по требованиям (приложение 7 СанПиН № 137 от 31 декабря 2013 г.) с письменного разрешения директора, а также после согласования с заведующим ОРБ и ответственным за ИИИ и РАО в организации. Требование оформляется в трех экземплярах: 1-й – в хранилище, 2-й – в ОРБ, 3-й – в подразделение.

88. Выдача и возврат источников регистрируются в приходно-расходном журнале (приложение 6 СанПиН № 137 от 31 декабря 2013 г.). После получения ИИИ в подразделения пользователи несут полную ответственность за сохранность ИИИ с момента получения и до их возврата или списания. Возврат в хранилище оформляется актом.

89. Передача ИИИ из централизованного хранилища в другие организации осуществляется лицом, ответственным за учет, хранение, выдачу ИИИ, по акту передачи, согласованному с ОРБ и в присутствии его представителя. Передача происходит после предоставле-

ния заказа-заявки, доверенности на получение ИИИ и оформления товарно-транспортной накладной.

90. В целях недопущения потери контроля над ИИИ ежегодно комиссия, назначенная приказом директора организации, проводит инвентаризацию ИИИ в подразделениях организации, в том числе находящихся в централизованном хранилище.

91. При выявлении утери, хищения, нецелевого использования ИИИ администрация немедленно информирует органы внутренних дел, МГЦГиЭ, Госатомнадзор и проводится расследование.

92. Лица, виновные в потере или использовании ИИИ для целей, не связанных с работой, привлекаются к ответственности в порядке, установленном законодательством Республики Беларусь.

ГЛАВА 6. ОБРАЩЕНИЕ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ (РАО)

93. РАО по агрегатному состоянию подразделяются на жидкие, твердые и газообразные.

Отнесение отходов к радиоактивным, а также классификация жидких РАО (далее – ЖРО) и твердых РАО (далее – ТРО) должны осуществляться в соответствии с критериями, установленными нормативными правовыми актами, в том числе техническими нормативными правовыми актами.

94. Требования по обеспечению радиационной безопасности при сборе, временном хранении, транспортировке, переработке и захоронении РАО определены в санитарных правилах и нормах 2.6.6.11-7-2005 «Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2005)».

95. Для осуществления мероприятий по обеспечению радиационной безопасности при обращении с РАО в организации должна быть разработана «Схема обращения с РАО».

96. При известном радионуклидном составе отходов они считаются радиоактивными, если сумма отношений удельной активности радионуклидов к их минимально значимой активности превышает 1.

97. При неизвестном радионуклидном составе твердые отходы считаются радиоактивными, если их удельная активность больше:

- 100 кБк/кг – для источников бета-излучения;
- 10 кБк/кг – для источников альфа-излучения;
- 1,0 кБк/кг – для трансурановых радионуклидов;
- если мощность дозы гамма-излучения на расстоянии 0,1 м от поверхности превышает 0,001 мЗв/ч над фоном.

98. Жидкие и твердые РАО подразделяются по удельной активности на три категории. Классификация жидких и твердых РАО по удельной активности приведена в приложении 1 к СПОРО-2005.

Классификация твердых РАО по уровню радиоактивного загрязнения приведена в приложении 2 к СПОРО-2005.

99. Сбор, временное хранение РАО проводятся в местах их образования отдельно от нерадиоактивных отходов с учетом:

- агрегатного состояния РАО;
- категории РАО;
- количества РАО;
- физических и химических свойств РАО;
- периода полураспада содержащихся в РАО радионуклидов (менее 15 сут, более 15 сут).

РАО учитываются в журналах учета.

100. Для первичного сбора твердых РАО используются бумажные и полиэтиленовые мешки, которые загружаются в контейнеры, размер и конструкция которых определяются типом и количеством РАО, видом и энергией излучения, и передаются исполнителями работ, ответственными за сбор, захоронение РАО по подразделению в место их временного хранения. В подразделениях института должны предусматриваться места или помещения для временного хранения РАО, имеющие отделку, соответствующую требованиям, предъявляемым к помещению для работ не ниже II класса.

101. Для временного хранения и выдержки РАО с периодом полураспада менее 15 сут должны быть определены и обозначены места (помещения), обеспеченные защитными приспособлениями, где они выдерживаются для снижения активности до уровней ниже МЗУА. Сборники с РАО, создающими у поверхности контейнера мощность дозы гамма-излучения более 2 мГр/ч, должны храниться в защитных колодцах или нишах. Срок выдержки РАО с содержанием большого количества органических веществ не должен превышать 5 сут (при отсутствии соответствующих растворов, холодильных установок).

102. Жидкие РАО следует по возможности концентрировать и отверждать на месте их образования. При образовании жидких РАО более 200 л в день должна быть предусмотрена система спецканализации. Запрещается сброс жидких РАО в хозяйственно-бытовую и ливневую канализацию, в водоемы и поглощающие ямы, на поверхность земли.

103. Передача РАО на захоронение отмечается в акте (приложение 9 ОСП-2002).

В журнале учета РАО должна делаться соответствующая запись с указанием номера и даты акта, накладной, паспорта на РАО (от представителя пункта захоронения РАО).

104. Порядок учета, сбора, временного хранения и подготовки к захоронению в каждом конкретном случае должен определяться специальными инструкциями.

105. При транспортировке РАО на захоронение мощность эквивалентной дозы на расстоянии 1 м от контейнеров или упаковок с РАО не должна превышать 0,1 мЗв/ч, а уровни радиоактивного загрязнения на поверхностях упаковок и контейнеров не должны превышать значений, приведенных в приложении 14 гигиенического норматива «Критерии оценки радиационного воздействия». Конструкция контейнеров, упаковок должна исключать попадание радиоактивных веществ в окружающую среду.

106. Запрещается самовольный вывоз, вынос РАО из мест их временного хранения.

ГЛАВА 7. РАБОТА С ЗАКРЫТЫМИ ИИИ И УСТРОЙСТВАМИ, ГЕНЕРИРУЮЩИМИ ИИИ

107. Лица, работающие с ИИИ, обязаны знать и строго соблюдать инструкции по радиационной безопасности и эксплуатации ИИИ, действующие на рабочих местах.

Запрещается при проведении работ с ИИИ выполнять какие-либо операции, не предусмотренные инструкциями по эксплуатации, если эти действия не направлены на предотвращение аварий и других обстоятельств, угрожающих здоровью работающих.

Запрещается использовать ИИИ в условиях, не предусмотренных санитарными правилами по видам работ, ТНПА, технической документацией на источник, согласованной надзорными органами.

108. После окончания назначенного срока службы закрытых ИИИ, при нарушении условий их эксплуатации, использование и хранение ИИИ должно быть прекращено до принятия компетентной комиссией решения о продлении его эксплуатации на определенный срок.

109. В нерабочем положении закрытый ИИИ должен находиться в защитных устройствах. Рабочая часть стационарных аппаратов и установок с ограниченным по направлению пучком излучения должна находиться в отдельном помещении. Пульт управления размещается в отдельном помещении, дверь в которое блокируется с механизмом перемещения ИИИ или с включением высокого (ускоряющего) напряжения.

110. Помещения установок должны быть оборудованы системами блокировок и сигнализации о положении ИИИ. Кроме того, должно быть предусмотрено устройство для принудительного дистанционного перемещения ИИИ в положение хранения в случае отключения энергопитания или в случае любой другой аварии.

111. При работе с закрытыми ИИИ вне помещений (перезарядка установок, временное хранение демонтированных ИИИ) или в общих производственных помещениях должен быть исключен доступ

посторонних лиц к ИИИ (вывешен знак радиационной опасности и предупредительные указатели, отчетливо видные с расстояния на менее трех метров) и обеспечена сохранность ИИИ.

ГЛАВА 8. РАБОТА С ОТКРЫТЫМИ ИИИ (РАДИОАКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ)

112. Все работы с использованием РВ разделяются на классы (I, II, III) в зависимости от группы радиационной опасности радионуклида (А, Б, В и Г) и его фактической активности на рабочем месте.

113. Виды классов работ приведены в таблице:

Класс работ	Суммарная активность на рабочем месте, приведенная к группе А, Бк
I	Более 10^8
II	От 10^5 до 10^8
III	От 10^3 до 10^5

114. При простых операциях с радиоактивными жидкостями (без упаривания, перегонки, барботажа и т.п.) допускается увеличение активности на рабочем месте в 10 раз. При простых операциях по получению (элюированию) и расфасовке из генераторов короткоживущих радиофармпрепаратов и других радионуклидов медицинского назначения допускается увеличение активности на рабочем месте в 20 раз. При хранении открытых ИИИ допускается увеличение активности радионуклидов в 100 раз.

115. Размещение и оборудование помещений для работ с РВ определяется классом работ. Помещения каждого класса следует сосредоточить в одном месте.

Работы III класса проводятся в отдельных помещениях, соответствующих требованиям, предъявляемым к химическим лабораториям.

Работы II класса проводятся в скомпонованных в отдельной части здания помещениях, имеющих санпропускник или саншлюз, с пунктом радиационного контроля на выходе.

Работы I класса проводятся в изолированной части здания с отдельным входом только через санпропускник.

116. **Санитарный пропускник** (далее – санпропускник) – комплекс помещений и оборудования, предназначенных для смены одежды, обуви, санитарной обработки персонала, контроля радиоактивного загрязнения кожных покровов, средств индивидуальной защиты, специальной и личной одежды персонала.

Помещения I класса разделяются на три зоны:

- 1-я зона – необслуживаемые помещения, где при работающем технологическом оборудовании пребывание персонала не допускается;
- 2-я зона – периодически обслуживаемые помещения для ремонта технологического оборудования, для разгрузки и выгрузки РВ, хранения РВ и РАО;
- 3-я зона – помещения постоянного пребывания персонала в течение всей смены.

117. Между зонами оборудуются *санитарные шлюзы* (далее – саншлюз) – помещения, предназначенные для предварительной дезактивации и смены дополнительных средств индивидуальной защиты. Саншлюзы размещаются между 2-й и 3-й зонами рабочих помещений. Саншлюзы и санпропускники должны быть оборудованы для контроля загрязненности приборами радиационного контроля: УИМ2-2, УЗБ2-1еМ и др.

118. Оборудование, инструменты, мебель закрепляются за помещениями (зонами) и соответственно маркируются. Передача их из помещений одного класса (зоны) в другие разрешается ОРБ только после радиационного контроля с заменой маркировки.

119. Производственные операции с РВ должны выполняться в камерах, боксах, оборудованных приборами контроля степени разрежения, системой вентиляции и газоочистки, с использованием камерных перчаток, манипуляторов и другого дистанционного инструмента, лотков, поддонов из слабосорбирующих материалов, пластиковых пленок, фильтровальной бумаги и других подсобных материалов разового пользования.

ГЛАВА 9. МЕРЫ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ И ЛИЧНОЙ ГИГИЕНЫ

120. Все лица, работающие с ИИИ или посещающие радиационные объекты, должны использовать *средства индивидуальной защиты* (далее – СИЗ) – средства защиты персонала от внешнего облучения, поступления радиоактивных веществ внутрь организма и радиоактивного загрязнения кожных покровов в соответствии с видом и классом работ с ИИИ.

121. При работах с открытыми источниками I класса и при отдельных работах с источниками II класса персонал должен иметь основной комплект СИЗ, который включает: спецбелье, носки, комбинезон или костюм (куртка, брюки), спецобувь, шапочку или шлем, перчатки, полотенца и носовые платки одноразовые, средства защиты органов дыхания. При работах с источниками II и III класса персонал должен быть обеспечен халатами, шапочками, перчатками,

легкой обувью и, при необходимости, средствами защиты органов дыхания.

122. При работах с радиоактивными порошками или растворами, а также при уборке помещений используются дополнительные СИЗ из пленочных материалов или материалов с полимерным покрытием: фартуки, нарукавники, полухалаты, резиновая и пластиковая обувь, а также фильтрующие и изолирующие средства защиты органов дыхания, пневмокостюмы, пневмошлемы, автономный изолирующий аппарат и т.п.

123. Дополнительные СИЗ должны быть сняты при переходе из 2-й в 3-ю зону после контроля уровня радиоактивного загрязнения. Загрязненные выше допустимых уровней пленочные СИЗ должны быть дезактивированы в саншлюзе.

124. Основные СИЗ, спецбелье дезактивируются в спецпрачечной не реже одного раза в 10 дней. В случае обнаружения загрязнения домашней одежды и обуви проводится их дезактивация под контролем дозиметриста, а при невозможности очистки от радиоактивного загрязнения домашние вещи передаются на захоронение.

125. В помещениях для работ с радиоактивными веществами в открытом виде запрещается: пребывание персонала без необходимых СИЗ; прием пищи, курение, пользование косметическими принадлежностями, хранение пищевых продуктов, табачных изделий, домашней одежды, косметических принадлежностей и других предметов, не имеющих отношения к работе. Для приема пищи должно быть предусмотрено специальное помещение, оборудованное умывальником для мытья рук с подводкой горячей воды, изолированное от помещений, где ведутся работы с применением радиоактивных веществ в открытом виде.

126. В зоне контролируемого доступа при работе с открытыми ИИИ необходимо соблюдать следующие правила личной гигиены:

- волосяной покров головы должен быть полностью закрыт шапочкой;
- пить воду разрешается в предназначенных для этого местах;
- при наличии любой травмы кожи выполнять работу с разрешением руководителя работ и дозиметриста;
- при попадании на открытые места тела воды, загрязненной радиоактивными веществами, или жидкости неизвестного состава промыть загрязненный участок водой в саншлюзе. Эффект дезактивации проверить на установке радиационного контроля;
- курить в предназначенном для этих целей помещениях, предварительно обмыв руки и проверив уровень их загрязнения на установке радиационного контроля.

В зоне контролируемого доступа запрещается:

- принимать пищу, курить, пользоваться косметическими средствами;

- пить воду из кранов, пользоваться стеклянными колбами, стаканами и графинами для питья;
- носить в карманах, хранить в шкафах для спецодежды инструмент и другие предметы, загрязненные радиоактивными веществами;
- входить в помещения при срабатывании в них местной сигнализации радиационной опасности;
- находиться без индивидуальных дозиметров;
- сливать радиоактивные растворы в хозяйственно-бытовую канализацию;
- хранить пищевые продукты, табачные изделия, домашнюю одежду и другие предметы, не имеющие отношения к работе.

При проходах через санпропускник запрещается:

- выходить из «грязного» отделения в «чистое» в спецодежде и спецобуви и проходить в «грязное» отделение в личной одежде;
- выходить из «грязного» отделения в «чистое», минуя установку радиационного контроля;
- выносить через санпропускник из зоны контролируемого доступа предметы и материалы без проверки и разрешения дозиметриста.

127. Вынос любого оборудования из помещений, где проводятся работы с открытыми РВ, проводится с обязательным дозиметрическим контролем и оформлением акта о передаче оборудования, в котором указываются уровни загрязнения и мощности дозы гамма-излучения.

128. О случаях загрязнения личной одежды, обуви или кожных покровов рук немедленно сообщать в ОРБ.

129. Для дезактивации кожных покровов, загрязненных высокотоксичными радионуклидами, применяются специальные средства дезактивации. Состав и способ применения моющих средств определяется в каждом конкретном случае.

ГЛАВА 10. РАДИАЦИОННЫЙ КОНТРОЛЬ

130. Радиационный контроль при работе с источниками ионизирующего излучения осуществляется для получения информации о радиационной обстановке на радиационно-опасных объектах, в окружающей среде и об уровнях облучения персонала и населения.

Система РК должна быть предусмотрена при проектировании радиационного объекта или организации участка для работ с ИИИ.

В помещениях, где радиационная обстановка при использовании ИИИ может существенно меняться (работа с делящимися материалами, на критстендах, с РВ по 1-му классу), необходима система световой и звуковой сигнализации о превышении референтных уровней

или установленных порогов контролируемых величин, а персонал должен быть обеспечен аварийными дозиметрами.

131. Техническое задание (решение) на разработку системы РК радиационного объекта согласовывается с заведующим ОРБ. Радиационный контроль проводит отдел радиационной безопасности в соответствии с системой радиационного контроля и референтными уровнями, разработанными для каждого подразделения института, работающего с ИИИ, утвержденными генеральным директором института. Система радиационного контроля предусматривает конкретный для каждого объекта перечень видов контроля, дозиметрической и радиометрической аппаратуры, точек контроля, а также периодичность контроля.

132. Результаты РК сопоставляются со значениями предельных доз (ПД) и референтных уровней. Случаи превышения референтных уровней и пределов доз расследуются ОРБ совместно с руководителем структурного подразделения. Причины, вызвавшие превышение референтных уровней, должны быть немедленно устранены. О случаях повышения ПД для персонала или квот облучения населения администрация обязана информировать МГЦГиЭ.

133. Контроль за радиационной обстановкой включает:

- измерение мощности дозы гамма- и нейтронного излучения, плотности потока частиц ионизирующего излучения;
- измерение уровней загрязнения радиоактивными веществами рабочих поверхностей, оборудования, транспортных средств, кожных покровов, одежды, СИЗ персонала;
- измерение объемной активности воды бассейна гамма-установки УГУ-420 и содержимого зумпфов;
- определение объемной активности аэрозолей и газов в воздухе рабочих помещений;
- индивидуальный дозиметрический контроль;
- контроль за сбором, учетом, хранением, утилизацией твердых и жидких радиоактивных отходов;
- контроль за содержанием озона, окислов азота, трития в воздухе рабочих помещений.

134. Результаты измерений регистрируются в журнале радиационного контроля на объектах и в журнале учета индивидуальных доз персонала.

135. На радиационно опасных объектах: гамма-установках УГУ-420, УГУ-10, ускорителе электронов УЭЛВ10-10, подкритическом стенде «Яліна», критическом стенде «Гиацинт», хранилище «Явар», централизованном хранилище ИИИ (ЦХ ИИИ) установлены стационарные системы радиационного контроля.

136. Оперативный радиационный контроль осуществляется переносными приборами типа радиометр МКС-1117, МКС-1117М, дози-

метр ДКС -АТ1123, МКС-01Р, дозиметр ДБГ-06Т и др. и стационарными СИЧ, Quantilus.

ГЛАВА 11. ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ДОЗИМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ДОЗ ОБЛУЧЕНИЯ ПЕРСОНАЛА

137. Целью индивидуального дозиметрического контроля персонала является получение оценок доз в нормальных и аварийных условиях для своевременного принятия мер по улучшению защиты от ионизирующего излучения.

138. В соответствии с законом Республики Беларусь «О радиационной безопасности населения» работники должны быть проинформированы о полученных дозах.

139. Индивидуальные дозиметры выдают сотрудники ОРБ, ответственные за индивидуальный дозиметрический контроль.

140. Для контроля индивидуальных доз внешнего облучения используются термолюминесцентные дозиметры с детекторами на основе литий-фтора, а также прямо показывающие дозиметры ДКГ-АТ2503, ДКС-АТ3509В и др.

141. Индивидуальный термолюминесцентный дозиметр предназначен для получения информации о дозах облучения персонала за определенный период времени. Период ношения дозиметра не более одного квартала. Дозиметр показывает результат не сразу. Чтобы узнать его, необходимо сделать измерения на специальном оборудовании. Неправильное или небрежное ношение дозиметров затрудняет работу специалистов. Термолюминесцентные дозиметры являются дорогостоящим материалом, за полную их сохранность несут ответственность носящие их люди.

142. Персоналу необходимо соблюдать простые, но обязательные правила обращения с дозиметром:

- дозиметр следует носить постоянно в течение рабочего времени, прикрепив к спецодежде, как правило, на уровне груди, выпуклой стороной наружу; женщинам до 45 лет дополнительно выдается дозиметр для контроля дозы на нижнюю часть области живота, период ношения этого дозиметра 1 месяц;
- после работы дозиметры должны храниться в помещениях, где не проводятся работы с источниками ионизирующего излучения;
- при смене одежды не забывать перемещать дозиметр на другую одежду;
- не вскрывать кассету дозиметра; это может привести к искажению показаний, а также к выпадению и утере детекторов;
- не передавать дозиметр другим лицам;
- не допускать воздействия на дозиметр воды, агрессивных жидкостей (кислот, щелочей), нагревания свыше 80 °С;
- не облучать преднамеренно дозиметр;

– в случае утери, непреднамеренного облучения, вскрытия или повреждения дозиметра необходимо немедленно сообщить об этом лицу, ответственному за индивидуальный контроль, и написать объяснительную записку с указанием фамилии, должности, места работы, предположительного времени случившегося, а также указать фамилии лиц, работавших рядом в тех же условиях. Это необходимо для установления полученной дозы.

143. Внутреннее облучение обусловлено поступлением радиоактивных веществ в организм тремя путями: через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт (ЖКТ) и через кожу или повреждения кожи. Наиболее опасно поступление через органы дыхания. Поступление через кожу в 200–300 раз ниже, чем через ЖКТ, и не имеет существенного значения по сравнению с первыми двумя путями. Только оксид трития, нитрат уранила и изотопы йода легко проникают через кожу и всасываются в кровь.

144. Внутреннее облучение при ингаляционном поступлении рассчитывается исходя из объема вдыхаемого воздуха и концентрации радионуклидов в воздухе помещений. Определение объемной активности аэрозолей, обусловленной содержанием в воздухе радионуклидов, проводится путем отбора проб воздуха на аналитические фильтры типа АФА-РСП с помощью газодувки ППА-2 и других пробоотборников с последующим обчетом их на радиометре КРК-1 или спектрометре.

145. Источниками радиоактивных аэрозолей могут являться источники на гамма-установке при их разгерметизации, содержимое зумпфов. Поступление радионуклидов в воздух возможно при работе с открытыми радиоактивными веществами в изотопных лабораториях.

146. Более точно позволяет определить содержание радионуклидов, попавших в организм, особенно трития и альфа-излучателей, метод измерения содержания радионуклидов в биосреде (выделениях человека). Например, контроль внутреннего облучения работающих с тритием и оборудованием, загрязненным тритием, проводится методом косвенной дозиметрии по результатам анализов содержания радионуклида в моче с помощью радиометра Quantilus.

147. Персонал обязан предоставлять ОРБ необходимое количество биоматериала в соответствии с графиком текущего радиационного контроля на объекте и при возникновении аварийной ситуации.

148. Измерение уровней загрязнения радиоактивными веществами рабочих поверхностей, оборудования, транспортных средств, кожных покровов, одежды, СИЗ персонала проводится с помощью приборов УЗБ2-1еМ, УИМ2-2 с детекторами альфа- и бета-излучения, переносными радиометрами МКС-1117, МКС-1117А, МКС-

1117М и др. Порядок работы на приборах УЗБ2-1еМ и УИМ2-2 приведен в приложениях 3, 4 к Гигиеническому нормативу.

149. Во всех случаях превышения пороговых значений и срабатывания сигнализации красного цвета на любом из перечисленных выше приборов персонал должен пройти повторную дезактивацию в душевых, расположенных в санпропускниках.

150. Загрязнение личной одежды и обуви не допускается и, в случае невозможности дезактивации, они подлежат захоронению как радиоактивные отходы.

151. Для определения «снимаемой» радиоактивной загрязненности поверхностей используют также **метод мазков**. Методом мазков определяется загрязненность поверхностей в тех случаях, когда применение приборов для прямого измерения затруднительно либо невозможно, например, из-за сложной конфигурации поверхностей, повышенного гамма-фона, а также если нормируется только снимаемое загрязнение поверхностей.

152. Активность мазков измеряют на приборах КРК-1, УИМ2-2, МКС-01Р, МКС-1117, МКС-1117А, МКС-1117М, спектрометре МКС-АТ1315.

153. Контроль содержания радионуклидов в воде бассейна УГУ-420, в спецстоках зумпфов проводится на спектрометре МКС-АТ1315.

154. Каждый сотрудник должен ставить в известность ОРБ о всех случаях просыпания или разливания радиоактивных веществ, загрязнения личной одежды и обуви по телефонам, указанным в настоящей Инструкции.

ГЛАВА 12. ДЕЙСТВИЯ ПЕРСОНАЛА В АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЯХ

155. Администрация организации обязана разработать (с участием ОРБ), утвердить и согласовать с местными органами государственного управления, с МГЦГиЭ и Госатомнадзором «План мероприятий по защите работников (персонала) и населения от радиационной аварии и ее последствий».

156. На всех радиационных объектах должна быть разработана и согласована с ОРБ и МГЦГиЭ «Инструкция по действиям персонала в аварийных ситуациях», которая вводится в действие при оповещении о возникшей аварии на радиационном объекте.

157. В случае возникновения аварийной ситуации следует немедленно доложить руководителю или ответственному за радиационную безопасность и поставить в известность ОРБ.

158. При установлении факта радиационной аварии администрация организации немедленно информирует МГЦГиЭ, Госатомнадзор, районное УВД, НАН Беларуси, и вводит в действие «План ме-

роприятий по защите работников (персонала) и населения от радиационной аварии и ее последствий».

159. Ликвидация последствий аварийной ситуации и радиационной аварии и расследование их причин проводится в установленном законодательством порядке.

160. Для отработки действий персонала один раз в квартал в подразделениях организации должны проводиться тренировочные занятия по ликвидации радиационной аварии. Проведение тренировочных занятий фиксируется в журнале.

ЛИТЕРАТУРА

Александров, А.П. Атомная энергетика и научно-технический прогресс / А.П. Александров. М: Наука, 1978.

Ампелогова, Н.И. Дезактивация в ядерной энергетике / Н.И. Ампелогова, Ю.М. Симановский, А.А. Трапезников. М.: Энергоиздат, 1982.

Атомный проект СССР. II. Атомная бомба. 1945–1954. Протоколы заседаний технического Совета Специального Комитета / под ред. Л.Д. Рябова. М.: Минатом РФ, 2009.

Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. М.: Высшая школа, 2009.

Бек, М. Химия равновесий реакций комплексообразования / М. Бек. М.: Мир, 1973.

Бекман, И.Н. Радиохимия. Курс лекций / И.Н. Бекман. М.: МГУ, 2006.

Вдовенко, В.М. Современная радиохимия / В.М. Вдовенко. М.: Атомиздат, 1969.

Виноградов, А.П. Основные проблемы радиохимии на VIII Международном съезде по общей и прикладной химии / А.П. Виноградов. М.: Изд. АН СССР, 1959.

Давыдов, Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю.П. Давыдов. Минск: Наука и техника, 1978.

Давыдов, Ю.П. Формы нахождения металл-ионов (радионуклидов) в растворах / Ю.П. Давыдов, Д.Ю. Давыдов. Минск: Беларуская наука, 2011.

Кемпбел, Дж. Современная общая химия: в 3 т. / Дж. Кемпбел. М.: Мир, 1975.

Крот, Н.Н. Семивалентное состояние нептуния, плутония, амерция / Н.Н. Крот [и др.]. М.: Наука, 1977.

Мингулина, Э.И. Курс общей химии / Э.И. Мингулина [и др.]. М.: 1990.

Мурин, А.Н. Физические основы радиохимии / А.Н. Мурин. М.: Высшая школа, 1971.

Мясоедов, Б.Ф. Аналитическая химия трансплутониевых элементов / Б.Ф. Мясоедов [и др.]. М.: Наука, 1972.

Мясоедов, Б.Ф. Вопросы радиационной безопасности: в 2 т. Т. 1 / Б.Ф. Мясоедов. М.: Наука, 1997.

Научное и социальное значение деятельности В.И. Вернадского: сб. науч. тр. / под общ. ред. А.Л. Яншина. Л.: Наука, 1989.

Некрасов, Б.В. Основы общей химии: в 2 т. / Б.В. Некрасов. М.: Химия, 1973.

Нефедов, В.Д. Радиохимия / В.Д. Нефедов, Е.Н. Текстер, М.А. Торопова. М.: Высшая школа, 1987.

Никифоров, А.С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А.С. Никифоров, В.В. Куличенко, М.И. Жихарев. М.: Энергоиздат, 1985.

Обращение с радиоактивными отходами в России и странах с развитой атомной энергетикой / под ред. В.А. Василенко. СПб.: Моринтех, 2005.

Пикаев, А.К. Современная радиационная химия: в 3 т. / А.К. Пикаев. М.: Наука, 1985–1987.

Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т. Т. 2 / Г. Реми. М.: Мир, 1974.

Россоти, Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Ф. Россоти, Х. Россоти. М., 1965.

Рыбальченко, А.И. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов / А.И. Рыбальченко [и др.]. М., 1994.

Рябчиков, Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов / Б.Е. Рябчиков. М.: Дели принт, 2008.

Содди, Ф. История атомной энергии / Ф. Содди. М.: Атомиздат, 1979.

Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. Л.; М.: Госхимиздат, 1967.

Старик, И.Е. Основы радиохимии / И.Е. Старик. Л.: Наука, 1969.

Тананаев, И.Г. Современная радиохимия: основные этапы и перспективы развития / И.Г. Тананаев, Б.Ф. Мясоедов. М.: Институт физической химии и электрохимии, 2011.

Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. Вена: МАГАТЭ, 2005.

Труды I и II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955 и 1958. Доклады советских и иностранных ученых. М.: Госатомиздат, 1956, 1960.

Фомин, В.В. Химия экстракционных процессов / В.В. Фомин. М.: Атомиздат, 1960.

Химия актиноидов: в 3 т. Т. 1 / пер. с англ.; под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. М.: Мир, 1991.

Химия актиноидов: в 3 т. Т. 2 / пер. с англ.; под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. М.: Мир, 1997.

Химия актиноидов: в 3 т. Т. 3 / пер. с англ.; под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. М.: Мир, 1999.

Хиндмен, И. Актиниды / И. Хиндмен; под ред. Г.Т. Сиборга, Дж. Каца. М.: ИЛ, 1955.

Хомченко, И.Г. Общая химия / И.Г. Хомченко. М.: Новая волна, 2010.

Чернобыль: радиоактивное загрязнение природных сред / под ред. Ю.А. Израэля. Л.: Гидрометеиздат, 1990.

Чопин, Г. Ядерная химия. Основы теории и применения / Г. Чопин, Я. Ридберг. М.: Энергоатомиздат, 1984.

Шлеффер, Г.А. Комплексообразование в растворах / Г.А. Шлеффер. Л.; М., Химия, 1964.

Sillen, L.G. Stability Constant of Metal-ion Complexes / L.G. Sillen. London, 1964.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. История развития учения о радиоактивности	6
1.1. Открытие радиоактивности и естественных радиоактивных элементов	6
1.2. Открытие искусственной радиоактивности	10
1.3. Радионуклиды и различные типы радиоактивности	13
1.4. Закон радиоактивного распада	21
Глава 2. Общая радиохимия	25
2.1. Соосаждение радионуклидов с носителями	31
2.2. Адсорбция радионуклидов на гетерополярных кристаллических, аморфных и других осадках	36
2.3. Состояние микроколичеств радионуклидов в растворах	56
2.4. Производство растворимости гидроксидов металл-ионов и образование коллоидов радионуклидов в растворах	74
2.5. Экстракция. Общие представления и основные закономерности	83
Глава 3. Формы нахождения отдельных радионуклидов в растворах	89
Америций	89
Бериллий	91
Европий	93
Железо	98
Золото	111
Иттрий	113
Кадмий	120
Лантан	123
Марганец	125
Ниобий	127
Плутоний	128
Полоний	138
Протактиний	140
Рутений	142

Скандий	145
Торий	154
Уран	170
Хром	181
Цирконий	191
Кобальт	206
Стронций	208
Цезий	211

Глава 4. Основные этапы и перспективы развития радиохимии	213
--	------------

Глава 5. Прикладная радиохимия	236
---	------------

5.1. Обращение с радиоактивными отходами	238
5.2. Источники образования радиоактивных отходов атомных электростанций	239
5.3. Проблемы обращения с высокоактивными отходами, образующимися при эксплуатации атомных электростанций	248
5.4. Очистка жидких радиоактивных отходов, образующихся при эксплуатации атомных электростанций	251
5.5. Дезактивация	258
Химические методы дезактивации	259
Механические методы дезактивации	265
Альтернативные методы дезактивации	267
Дезактивация оборудования	267
Дезактивация почв и грунтов	268
Критерии выбора метода дезактивации	269
5.6. Основные задачи и направления радиоэкологических исследований	271

Приложение. Инструкция по радиационной безопасности при работе с источниками ионизирующего излучения	274
---	------------

Литература	314
-------------------------	------------

Учебное издание
Давыдов Юрий Петрович

ОСНОВЫ РАДИОХИМИИ

Учебное пособие

Редактор *Е.В. Савицкая*
Художественный редактор *Т.В. Шабунько*
Технический редактор *Н.А. Лебедевич*
Корректор *Е.З. Липень*
Компьютерная верстка *А.Н. Бабенковой*

Подписано в печать 23.07.2014. Формат 84×108/32. Бумага офсетная.
Гарнитура «Times New Roman». Офсетная печать. Усл. печ. л. 16,8.
Уч.-изд. л. 17,1. Тираж 300 экз. Заказ 1192.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Вышэйшая школа”».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/3 от 08.07.2013.

Пр. Победителей, 11, 220048, Минск.

e-mail: market@vshph.com <http://vshph.com>

Филиал № 1 открытого акционерного общества «Красная звезда».
ЛП № 02330/0494160 от 03.04.2009. Ул. Советская, 80, 225409, Барановичи.

 **Издательство «Вышэйшая школа»**

**Книги по издательской цене
(с доставкой, оптом и в розницу)
можно приобрести по адресу:**

УП «Издательство “Вышэйшая школа”»

пр. Победителей, 11

220048, Минск, Республика Беларусь

Тел.: (+375-17) 203-67-38, 203-99-35

Факс: (+375-17) 203-54-15

<http://vshph.com>

e-mail: market@vshph.com

Мы работаем для тех, кто учится и учит!

УНП 100079604