

Московский Государственный Университет им. Ломоносова,
Химический факультет, Кафедра радиохимии,
Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды



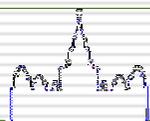
Отчет о работе за первый год аспирантуры

Щербина Н.С.

Результаты, полученные во время выполнения дипломной работы

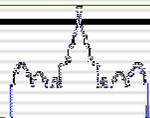
- ✓ Методами жидкостной экстракции и спектрофотометрии получены кинетические зависимости для восстановления Pu(V) и Np(V) гуминовыми веществами (ГВ);
- ✓ Установлены зависимости скоростей восстановления Pu(V) и Np(V) от pH, доли мономера в гуминовом производном, а также установлено влияние кислорода воздуха;
- ✓ С использованием метода спектрофотометрии были рассчитаны константы скорости реакции восстановления Np(V) гуминовыми производными, а также условные константы устойчивости комплексов Np(V) с ГВ.

Ряд по увеличению скорости восстановления Np(V):



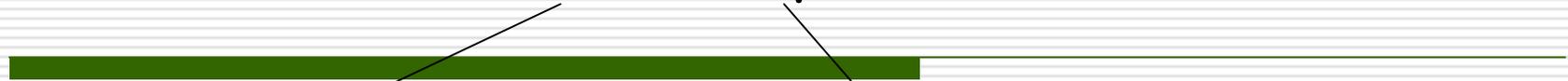
Исследуемые препараты

ПРЕПАРАТ	ОПИСАНИЕ
СНР	Гуминовые кислоты леонардита
HQ100	Сополимер гидрохинон:СНР = 100:1000 мг
HQ250	Сополимер гидрохинон:СНР = 250:1000 мг
HQ500	Сополимер гидрохинон:СНР = 500:1000 мг
РС500	Сополимер пирокатехин:СНР = 500:1000 мг
BQ500	Сополимер п-бензохинон:СНР =500:1000 мг
СНР-АPTS	3-амино-пропилтриметоксилильное (АPTS) производное ГК леонардита
HQ100-АPTS	3-амино-пропилтриметоксилильное (АPTS) производное HQ100
СНР-АPTS-SiO ₂	Силилированное производное ГК леонардита, иммобилизованное на диоксиде кремния
СНР-АPTS-SiO ₂	Силилированное производное HQ100, иммобилизованное на диоксиде кремния



Основные направления:

Pu(V) и Np(V)



CHP
HQ100
HQ250
HQ500
PC500
BQ500



$\lg\beta, K_{\text{red}}$

CHP-APTS

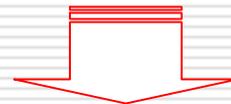
HQ100-APTS

CHP-APTS-SiO₂

HQ100-APTS-SiO₂

CHP-APTS + SiO₂

HQ100-APTS + SiO₂



Способность извлекать An(V) из растворов в присутствии SiO₂



Кинетика
восстановления



Методы определения Np(V) и Pu(V)

Спектрофотометрия

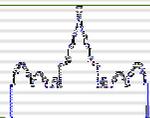
- Измерение оптической плотности в полосе поглощения NpO_2^+ ($\lambda=981$ нм) и гуминового комплекса Np(V) ($\lambda=987$ нм)
- $C(\text{Np(V)}) = 2 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ М;
- $C(\text{ГК}) = 250$ и 500 мг/л

Экстракционное разделение с последующей α -спектрометрией или ЖСС

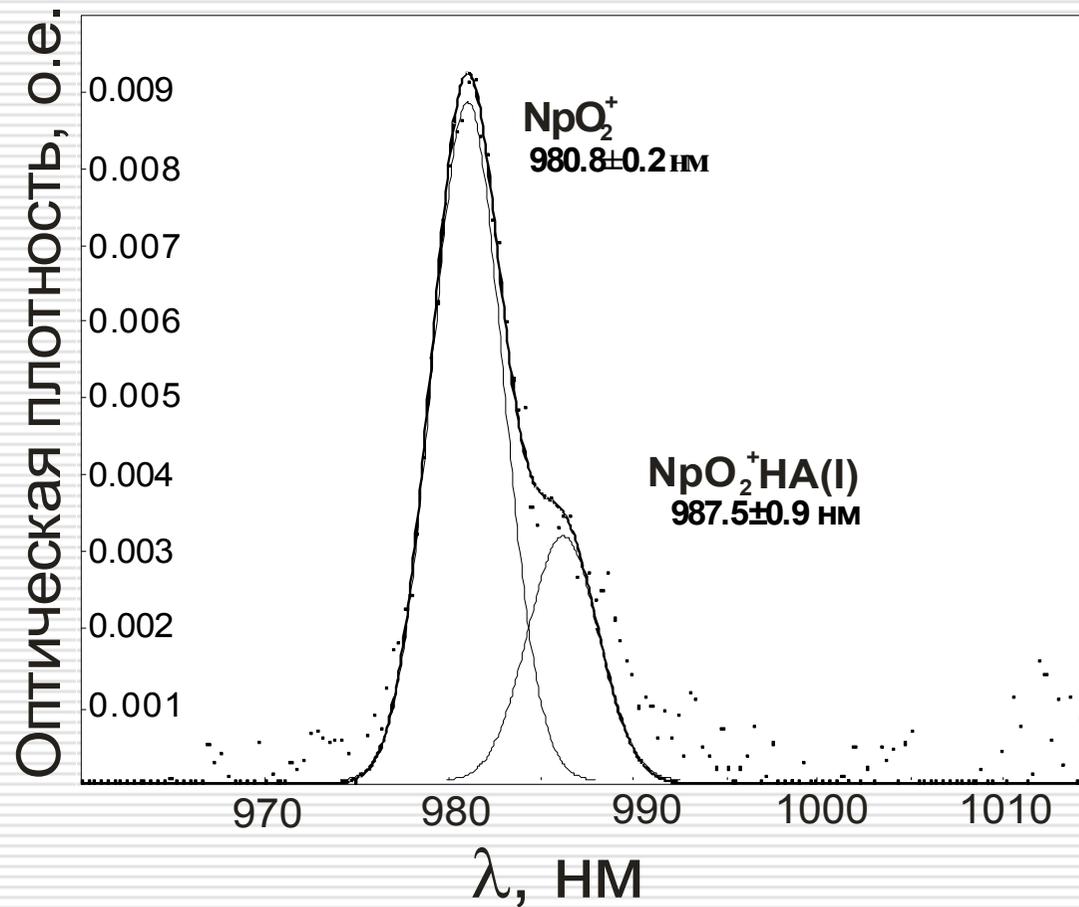
Исследование кинетики восстановления Pu(V)

- $C(\text{Pu(V)}) \sim 10^{-9}$ М
- $C(\text{Np(V)}) \sim 10^{-7}$ М
- $C(\text{ГК}) \sim 10$ мг/л

Эксперименты проводились в атмосфере N_2 и в отсутствие света

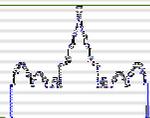
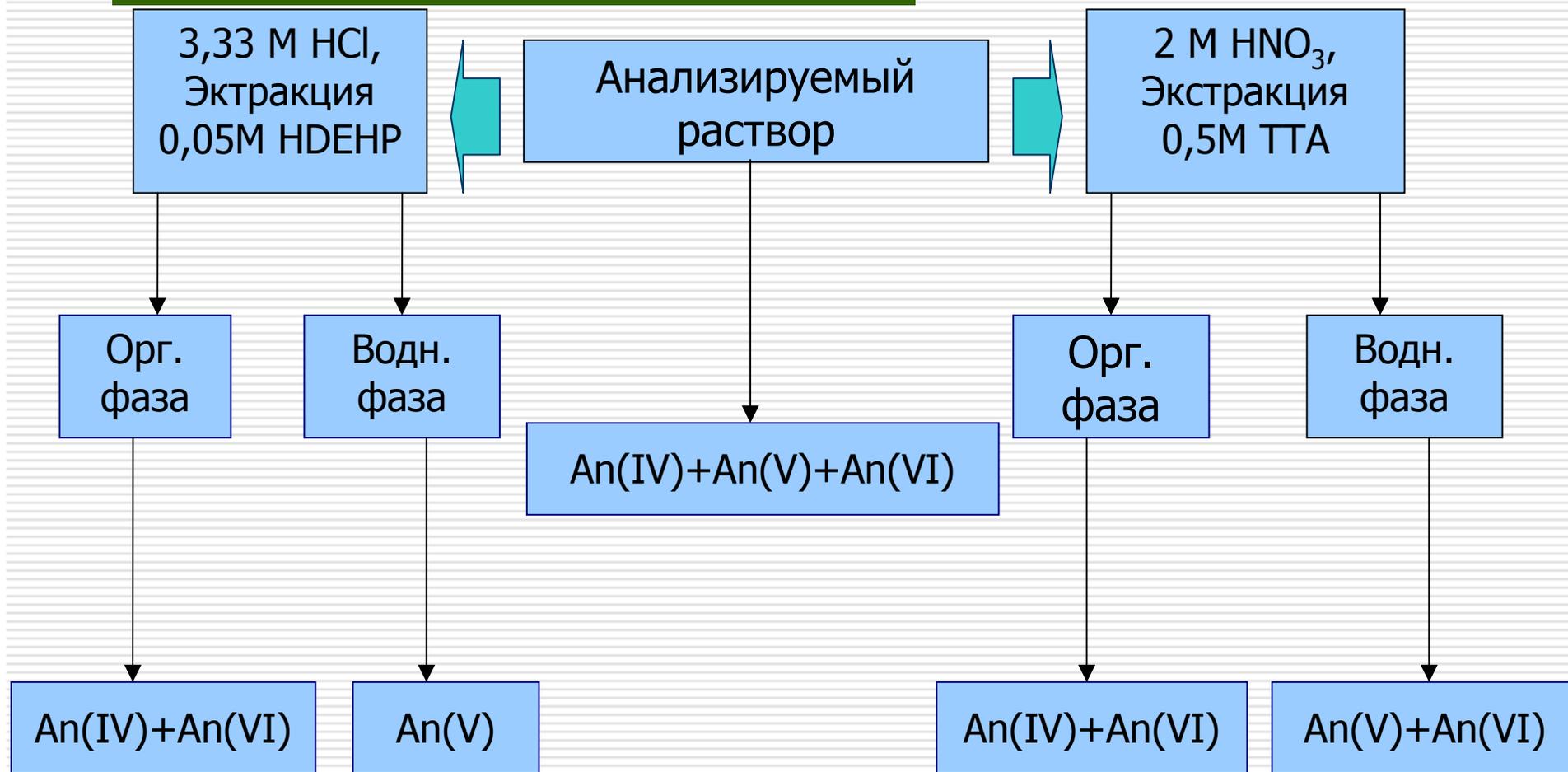


Разложение спектра гумата Np(V)

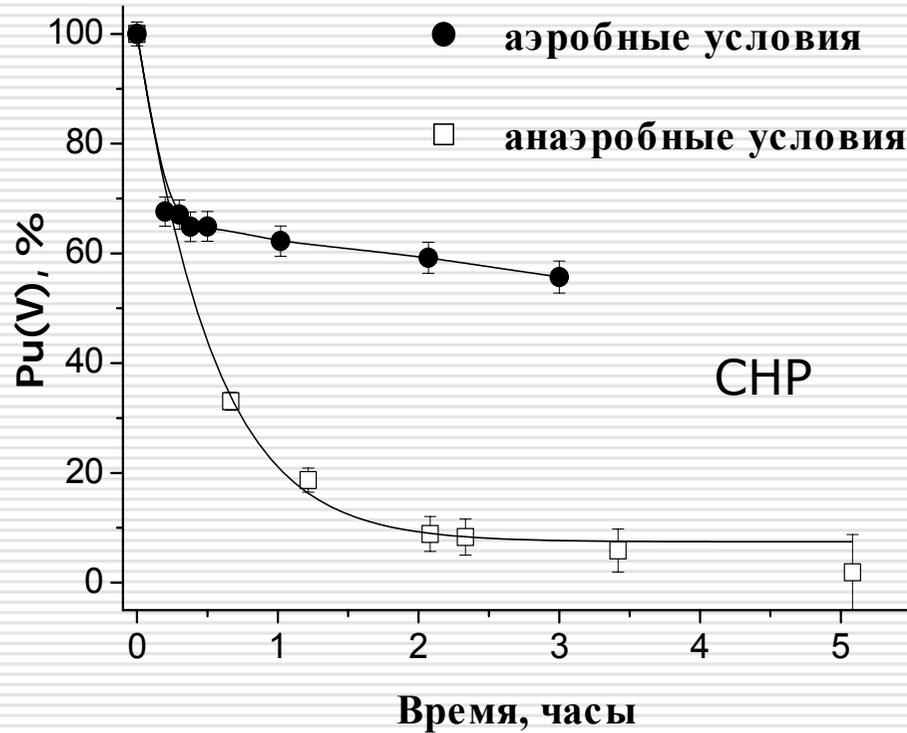


Спектры поглощения
обрабатывали с
помощью программы
PeakFit v4

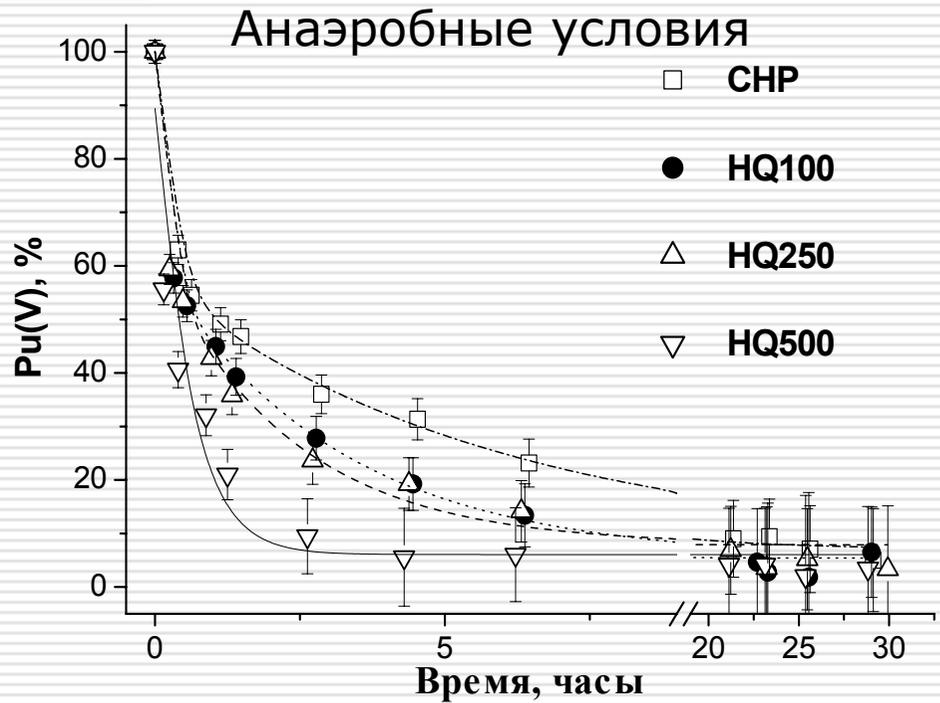
Схема жидкостной экстракции



Восстановление Pu(V)



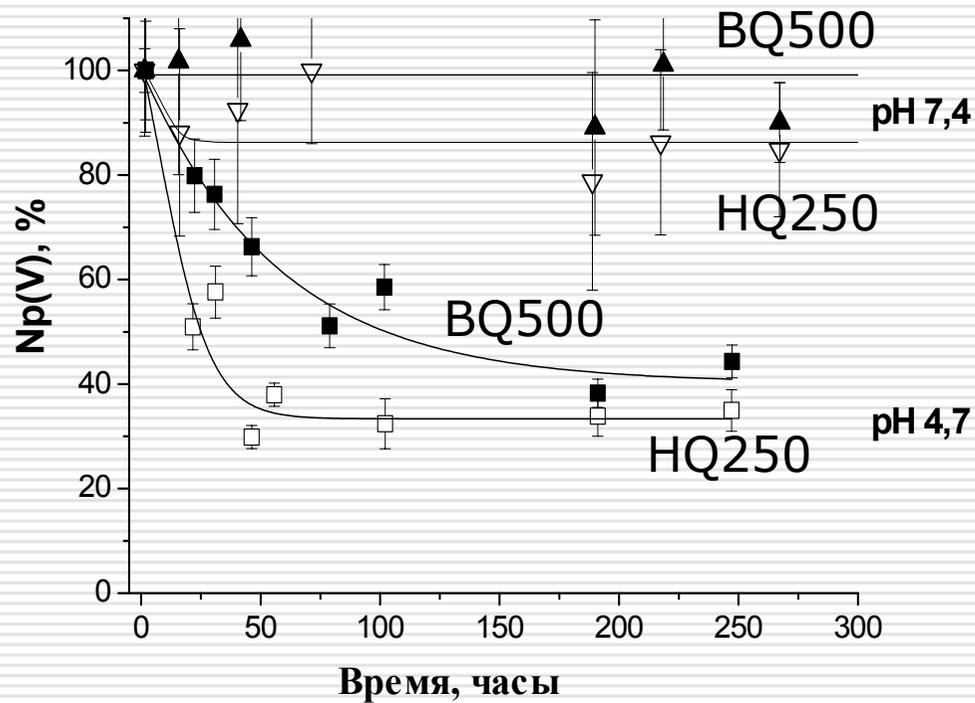
$C_o(\text{Pu}) = 7,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, $C_o(\text{ГВ}) = 10 \text{ мг/л}$, pH 4,7



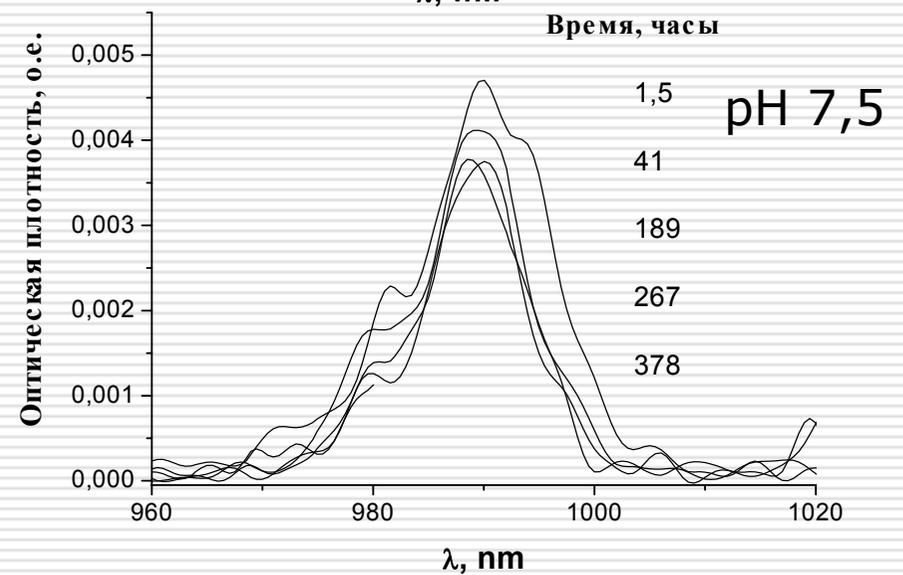
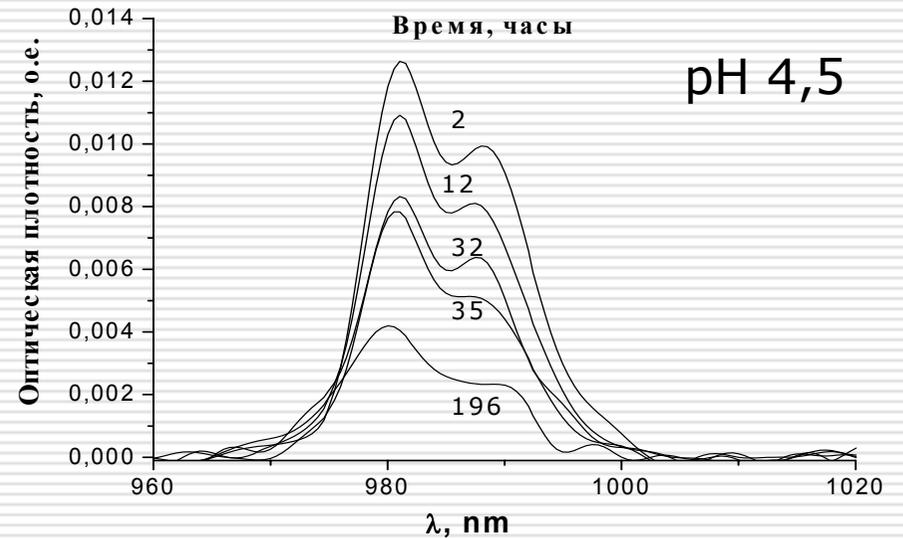
$C_o(\text{Pu}) = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, $C_o(\text{ГВ}) = 10 \text{ мг/л}$, pH 7,5



Восстановление Np(V)

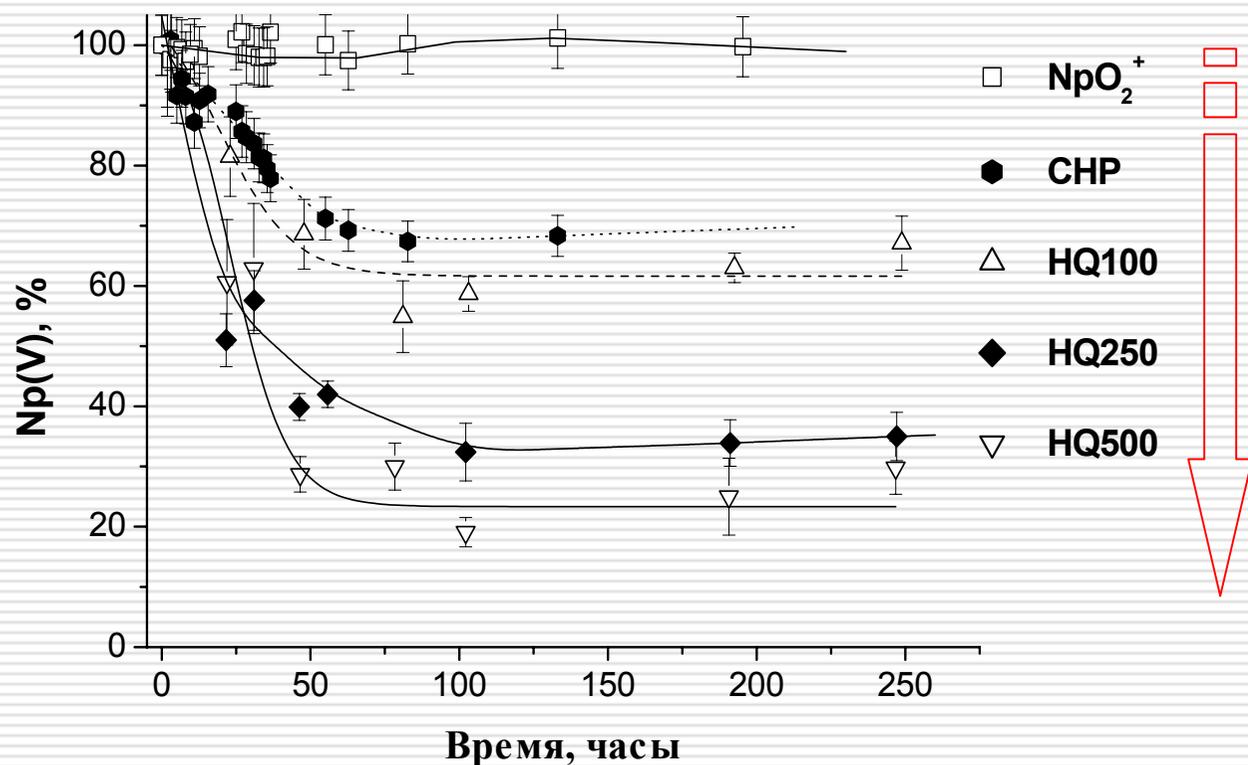


Анаэробные условия;
 $C_0(^{237}\text{Np}) = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$,
 $C_0(\text{HS}) = 250 \text{ мг/л}$

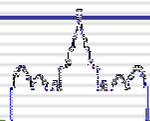


Спектры поглощения Np(V) в
присутствии HQ250

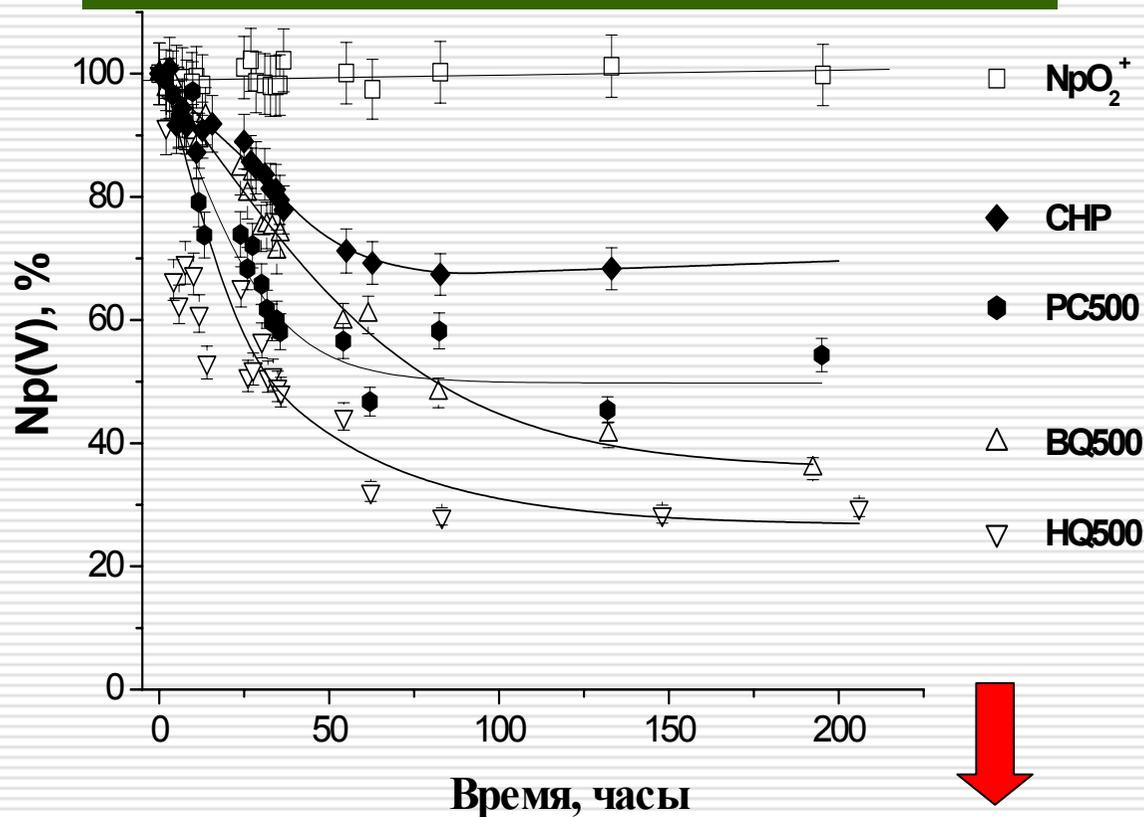
Восстановление Np(V) гидрохинон-обогащенными ГВ



Восстановление Np(V) препаратами ГВ в анаэробных условиях $C_0(\text{Np}) = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_0(\text{ГВ}) = 500 \text{ мг/л}$, pH 4,5

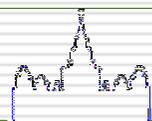


Восстановление Np(V)

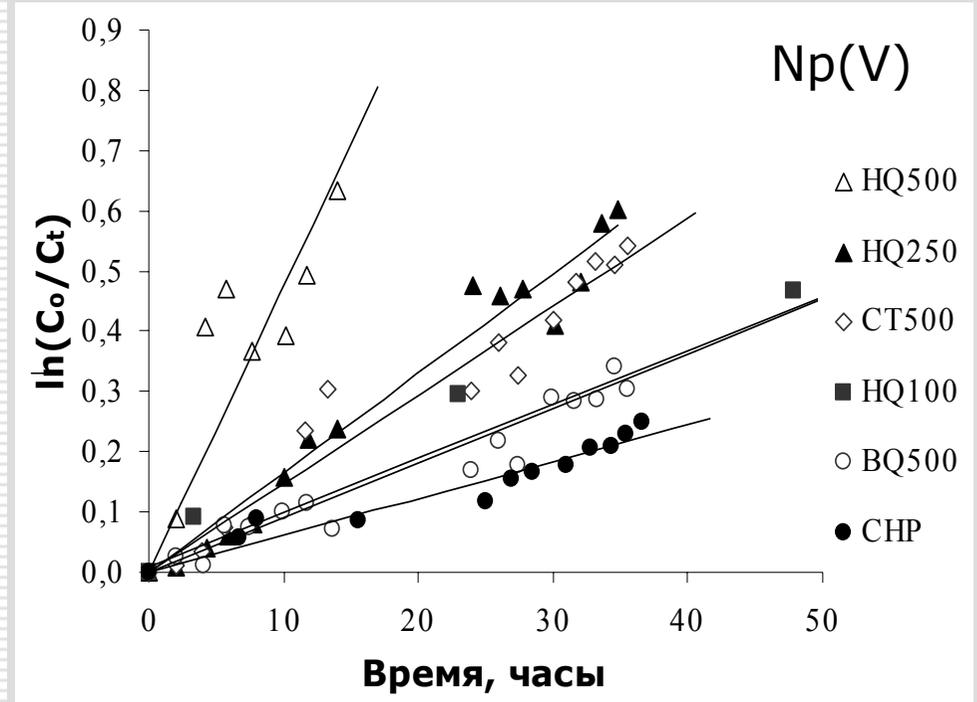
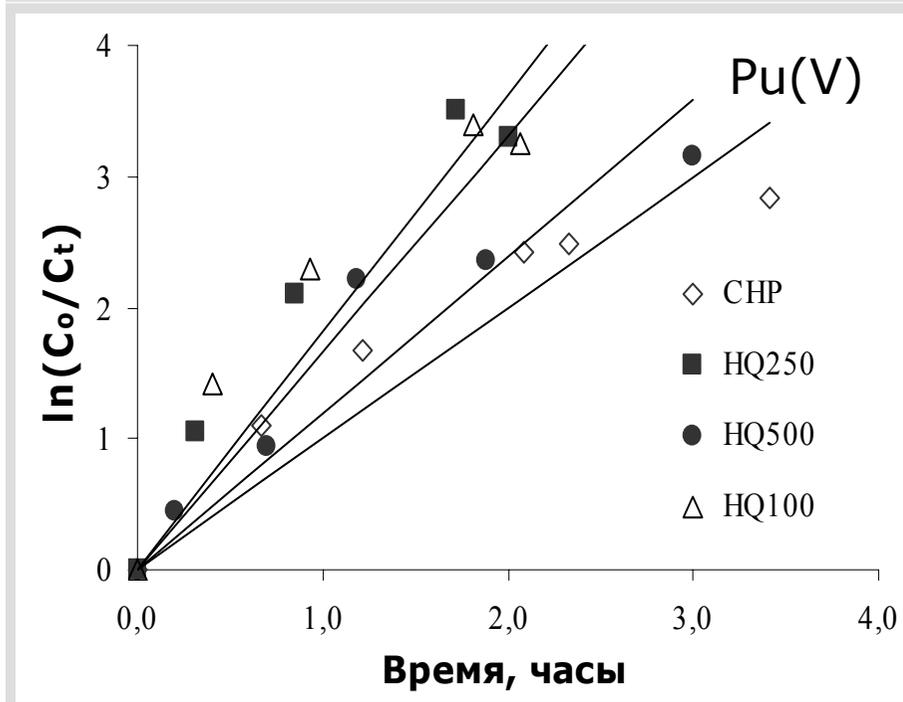


Анаэробные условия
pH 4,5
 $C_0(\text{Np}) = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 $C(\text{ГВ}) = 500 \text{ мг/л}$

CHP < BQ500 < PC500 < HQ500



Определение порядка реакции восстановления Np(V)



$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad \Rightarrow \quad k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$$



Линейные зависимости - 1-й
порядок реакции



Константы скорости реакций восстановления Np(V) и Pu(V)

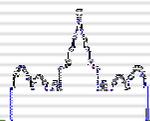
ПРЕПАРАТ	$k(\text{Pu(V)}), \text{сек}^{-1}$	$k(\text{Np(V)}), \text{сек}^{-1}$	
СНР	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-6}$	-
HQ100	$3,5 \cdot 10^{-4}$	-	$2,00 \cdot 10^{-6}$
HQ250	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,98 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$
HQ500	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$7,90 \cdot 10^{-6}$
BQ500	-	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$
СТ500	-	$4,07 \cdot 10^{-6}$	$3,36 \cdot 10^{-6}$

Старые
результаты

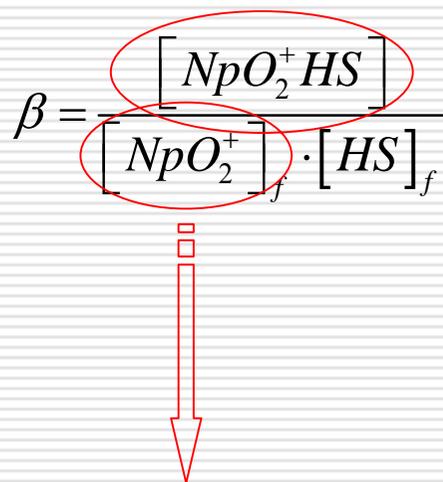
$\text{СНР} < \text{HQ100} < \text{BQ500} < \text{HQ250} \approx \text{PC500} < \text{HQ500}$



Увеличение восстановительной способности
гуминовых производных



Константы устойчивости комплексов Np(V)-ГВ



Из спектров
поглощения

ПРЕПАРАТ	lgβ (pH 4,5)*	lgβ (pH 4,5)**	lgβ (pH 7,4)**
СНР	2,26 ± 0,16	-	-
HQ100	-	2,77 ± 0,18	3,47 ± 0,48
HQ250	2,89 ± 0,11	3,32 ± 0,21	3,62 ± 0,39
HQ500	2,87 ± 0,14	2,23 ± 0,63	3,32 ± 0,34
BQ500	2,63 ± 0,03	2,79 ± 0,20	3,57 ± 0,35
PC500	2,50 ± 0,48	2,57 ± 0,05	3,26 ± 0,57
Aldrich ГК [1]	-	-	3,59 ± 0,17
Aldrich ГК [2]	-	2,28 ± 0,06 (pH 6)	3,70 ± 0,04

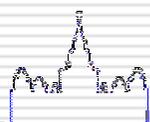
* $C(NpO_2^+)_0 = 5,37 \cdot 10^{-5}$ М, $C(ГВ) = 500$ мг/л

** $C(NpO_2^+)_0 = 1,98 \cdot 10^{-5}$ М, $C(ГВ) = 250$ мг/л

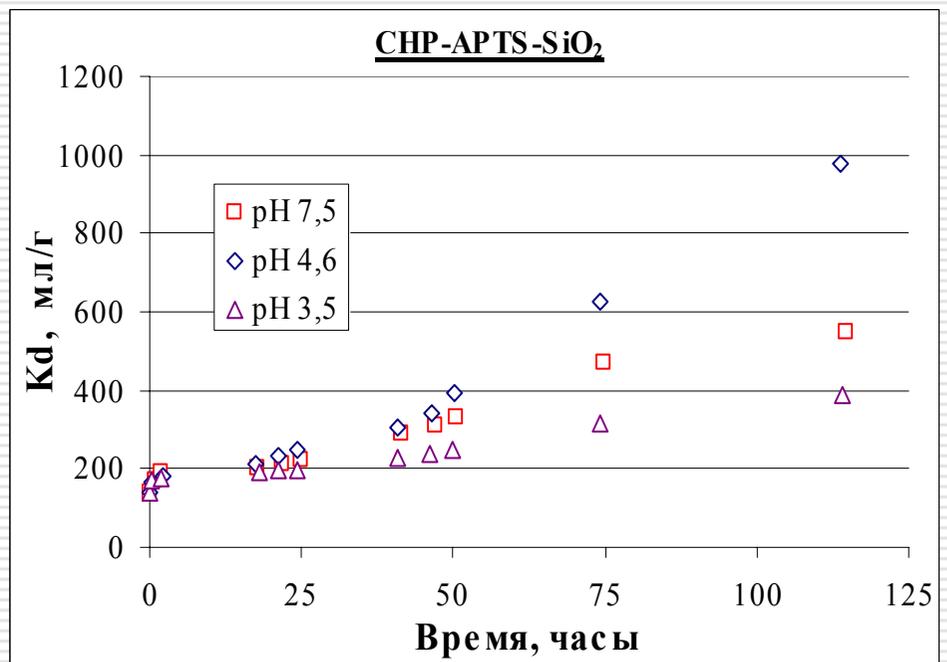
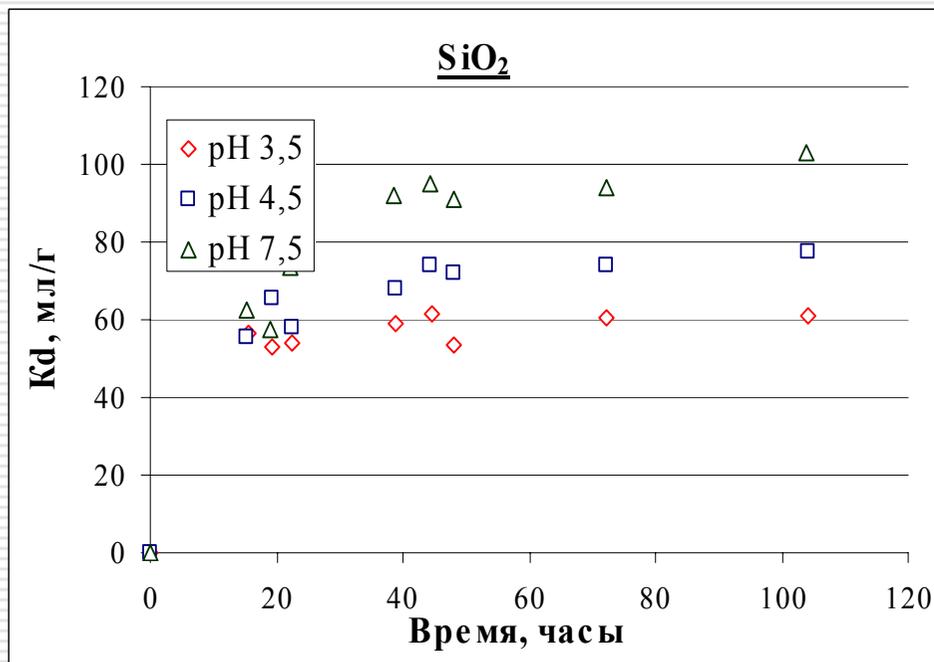
[1] Sachs, S, Bernhard, G. NIR spectroscopic study of the complexation of Np(V) with humic acids: influence of the phenolic OH groups on the complex formation. *Radiochim. Acta* **2005**, 93, 141-145.

[2] Kim, J.I., Sekine, T. Complexation of neptunium (V) with humic acids. *Radiochimica Acta* **1991**, 55,

187-192.

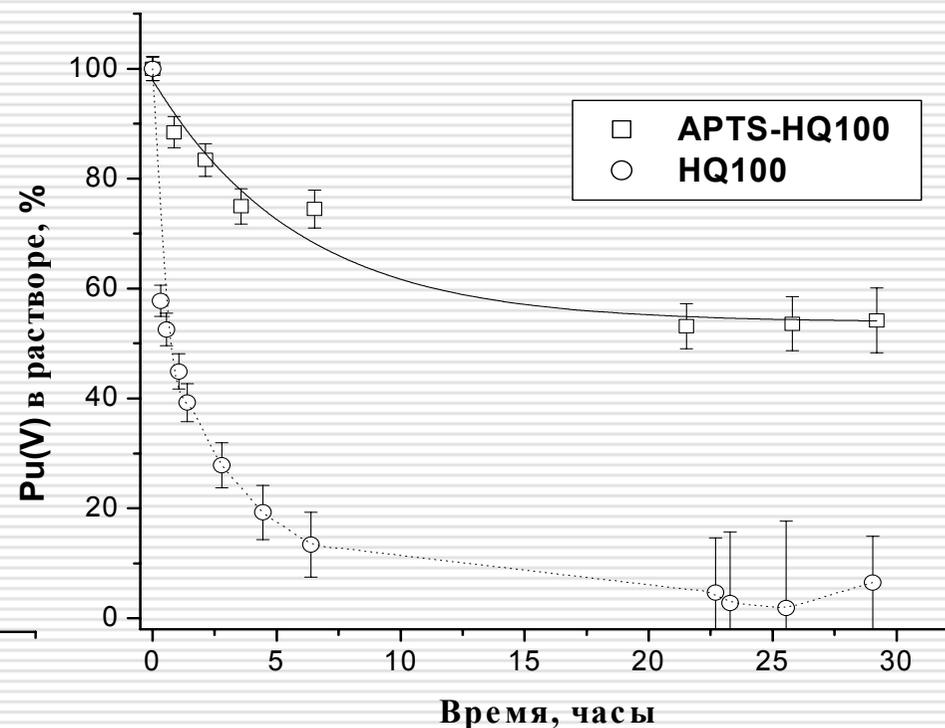
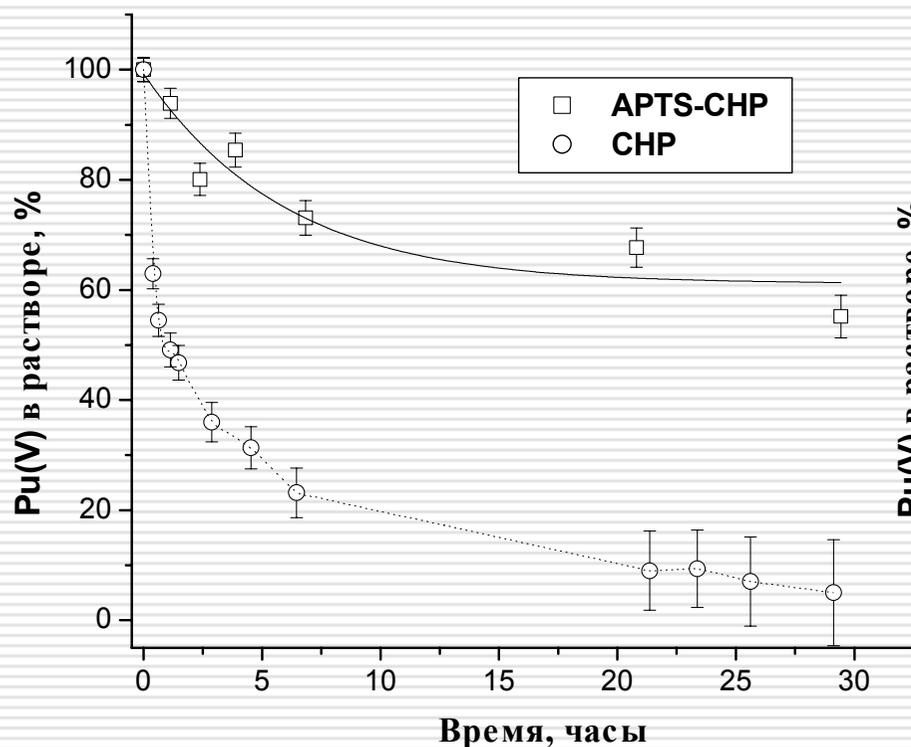


Сорбция Pu(V)

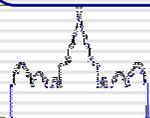


$$C(\text{Pu}) = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

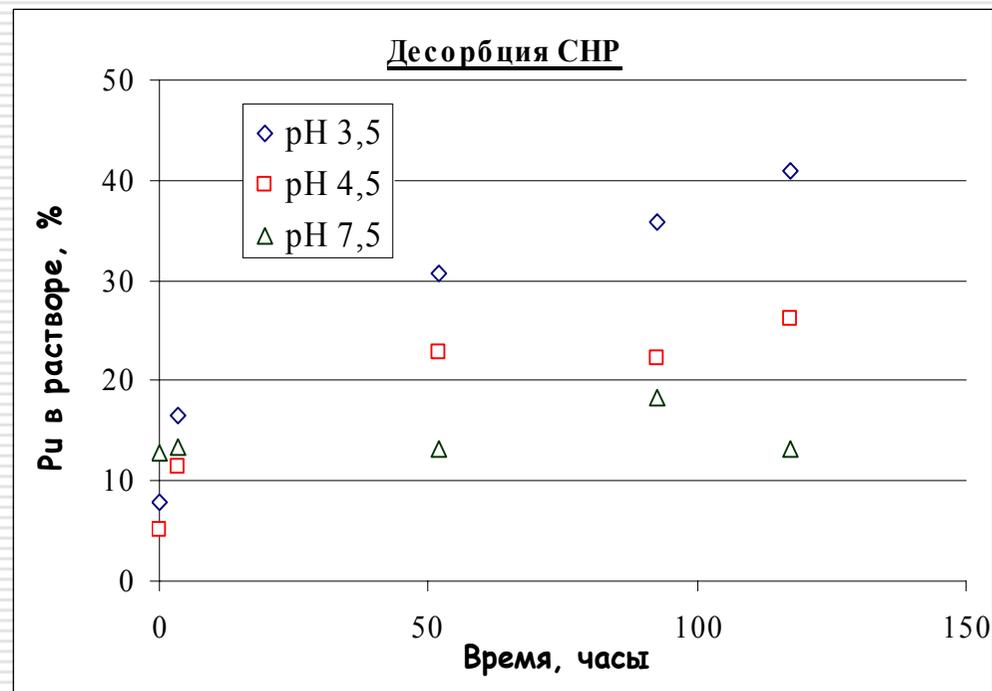
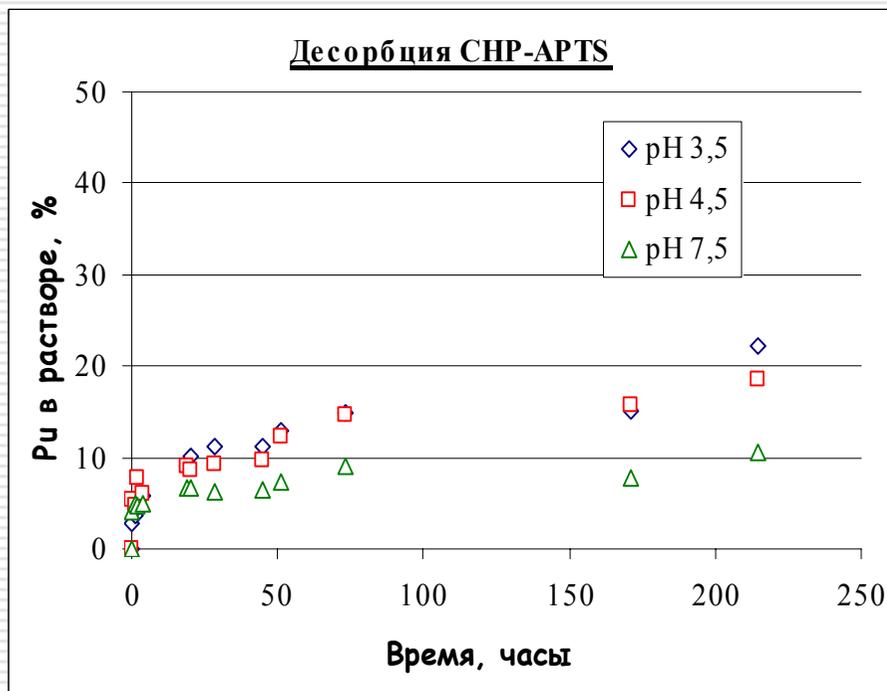
Восстановление $Pu(V)$ силилированными гуминовыми производными



Восстановление $Pu(V)$ ГК леонардита (CHP) и ее производными (CHP-APTS); анаэробные условия, $C(\text{ГК})=10$ мг/л, $C(\text{Pu})=2,26 \cdot 10^{-9}$ М, pH 7,6

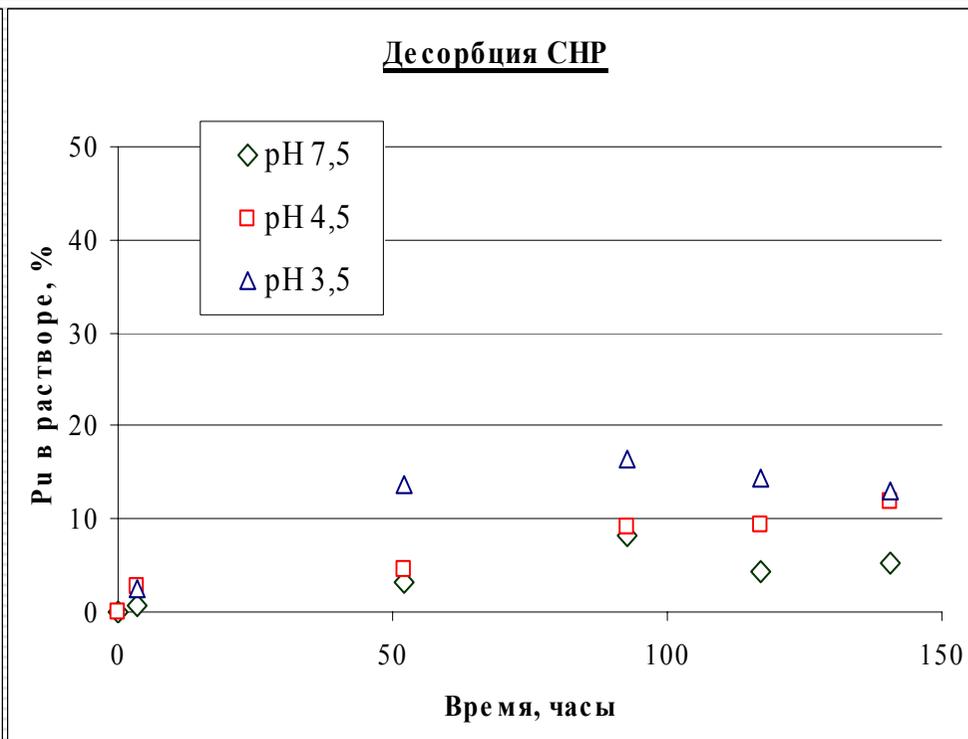
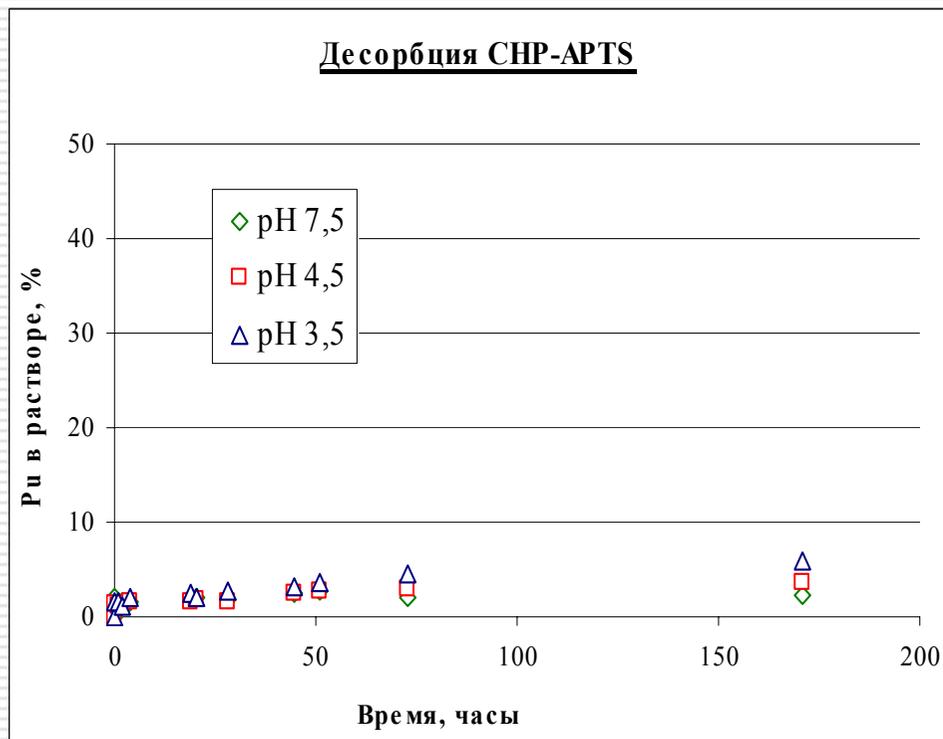


Десорбция Рu с SiO₂



$C(\text{ГК}) = 10 \text{ мг/л}$, анаэробные условия

Десорбция Рu с СНР-АРТС-SiO₂



C(ГК)= 10 мг/л, анаэробные условия

Дальнейшая работа

- ✓ Расчет термодинамических констант устойчивости для комплексов ГВ-Np(V), ГВ-Pu(V), ГВ-Np(IV) и ГВ-Th(IV) методами спектрофотометрии и ионного обмена.
- ✓ Колоночный эксперимент по изучению способности ГВ влиять на скорость миграции актинидов (Pu, Np и U). Изучение коллоидного транспорта актинидов.
- ✓ ...

