

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2718 від 12.12.2006.
Г.В. Васильєва

Фізико-хімія процесів вилучення продуктів ініційованого поділу ^{235}U із водних розчинів на неорганічних сорбентах

*Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, 03164, Україна*

Представлені результати дослідження сорбції продуктів поділу ^{235}U : ^{92}Sr , ^{97}Zr , ^{97}Nb , ^{133}I , ^{135}I , ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce із водних розчинів. Показано, що синтетичний неорганічний фосфат титану є оптимальним матеріалом для сорбційного вилучення продуктів поділу із водних розчинів. Встановлено головні закономірності процесу сорбції уламкових радіонуклідів. З використанням розробленої методики побудовані ізотерми сорбції лантану, церію і барію. Розроблена методика вилучення ізотопів йоду із суми продуктів поділу та спосіб її застосування для визначення незалежного виходу ^{135}Xe .

Ключові слова: уламкові елементи, фосфат титана, коефіцієнти вилучення.

H.V. Vasylyeva

Physics and Chemistry of Processes of Removal of ^{235}U Initiated Fission Products from Water Solutions on Inorganic Sorbents

*Institute of Sorption And Endoecology Problems of National Academy of Science of Ukraine,
13, Gen. Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

The results of the research of sorption of fission fragments of ^{235}U : ^{92}Sr , ^{97}Zr , ^{97}Nb , ^{133}I , ^{135}I , ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce from water solutions is devoted. It has been shown that synthetic inorganic titanium phosphate is the optimal material for removal sorption of fission products from water solutions. The principal regularities of process of the fission radioactive nuclides' sorption have been determined. The sorption isotherms of lanthanum, cerium and barium were outlined using developed method. The method of removal of iodine isotopes from the amount of fission products and method of its application for determining independent yield of ^{135}Xe was developed.

Key words: fission fragments, titanium phosphate, sorption coefficients.

Стаття постуила до редакції 30.04.2010; прийнята до друку 14.05.2010.

Вступ

У навколишнє середовище радіонукліди попадають: як відходи виробництва короткоживучих ізотопів радіоелементів медичного призначення; в результаті аварій чи аварійних викидів; при руйнуванні паливовмісних мас внаслідок вимивання з частинок ядерного палива чи реакторного графіту. Екологічні проблеми, які виникають при цьому, можуть бути пов'язані не тільки з довгоживучими ізотопами ^{137}Cs та ^{90}Sr , а і з короткоживучими ^{92}Sr , ^{95}Nb , ^{95}Zr , $^{137,134}\text{Cs}$, ^{144}Ce , ^{106}Ru .

Як правило, радіонукліди перебувають у мікрокількостях, і тому, залежно від мети досліджень, застосовують методи концентрування і розділення, що ґрунтуються на міжфазовому розподілі мікроелементів. Серед них належне

місце займають сорбційні методи, за допомогою яких можна не тільки розділяти чи концентрувати певні елементи, а і детально вивчати стан мікроелементів, ідентифікувати їх ступінь окиснення або визначати найближче оточення як у модельних, так і в природних водних системах. Крім того, сорбція та йонний обмін є одними з найефективніших та економічно доцільних методів глибокої очистки води. Вибір реакції поділу ядер ^{235}U тепловими нейтронами з метою отримання розчину уламкових радіонуклідів обумовлений двома причинами: реакція характеризується високим поперечним перерізом (у випадку теплових нейтронів близько 600 барн), завдяки чому широко застосовується в енергетиці; контроль її продуктів несе велике екологічне навантаження.

У ролі сорбентів доцільно використовувати неорганічні синтетичні сорбенти – нерозчинні полімерні фосфати ряду металів IV і V груп періодичної системи першнів. Великою перевагою цих сорбентів є простота їх отримання в порівнянні зі складним синтезом органічних смол. Використання неорганічних сорбентів для виділення, розділення продуктів поділу ^{235}U , а також очистки від них водних розчинів є актуальним не тільки для розв'язання екологічних проблем, а й з точки зору розвитку фундаментальних досліджень.

Метою даної роботи є встановлення можливості і загальних фізико-хімічних закономірностей сорбційного вилучення продуктів ініційованого поділу ядер ^{235}U із водних розчинів. Для досягнення мети було поставлено такі завдання:

- відповідно до особливостей реакції поділу ^{235}U тепловими нейтронами розробити експериментальну радіохімічну методику дослідження мікрокількостей елементів, яка включає в себе методику отримання водного розчину уламкових радіонуклідів ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce з концентрацією $\sim 10^{-14}$ моль/л, γ -спектрометричну ідентифікацію та кількісне визначення радіонуклідів з використанням Ge-Li-спектрометра;

- дослідити сорбцію радіонуклідів ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce з водних розчинів фосфатом титану, та деякими іншими синтетичними та природними органічними та неорганічними матеріалами;

- встановити загальні закономірності процесу сорбції продуктів поділу ^{235}U та впливу на процес сорбції кислотності середовища, вихідної низької концентрації уламкових першнів, їх ядерно-фізичних та хімічних характеристик;

- оцінити можливість застосування розробленої методики в хімічних дослідженнях та для підвищення ефективності фізичних методів дослідження процесу поділу ядер.

I. Експериментальна частина

Об'єкт дослідження – процеси вилучення мікрокількостей уламкових радіонуклідів із водних розчинів сорбційними методами. *Предмет дослідження* – сорбція елементів, що утворилися при ініційованому поділі ядер ^{235}U , таких, як ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce , синтетичним неорганічним сорбентом фосфатом титану.

Методи дослідження – для напрацювання уламкових радіонуклідів було використано циклічний прискорювач електронів (мікротрон) М-10, та мішень оксиду урану, збагачену ^{235}U , для ідентифікації та кількісного визначення вмісту уламкових радіонуклідів, використано Ge-Li-спектрометри γ -квантів ДГДК-50Б або ДГДК-80 у поєднанні з аналізатором імпульсів АІ-1024. Для

проведення досліджень впливу опромінених рідин на речовину було використано інтенсивне стронцій-ітрієве джерело β -частинок. Калібрування γ -спектрометра здійснювалося з допомогою стандартних зразкових джерел ^{241}Am , ^{137}Cs , ^{60}Co та ^{22}Na . Для визначення концентрації мікрокількостей лантанідів застосовували спектрофотометер СФ-16, для визначення рН середовища використовували йономіри ЕЛС-41 та І-130; для визначення питомої площі використаних сорбентів використовувався метод низькотемпературної десорбції аргону з використанням хроматографічної установки «Хром-31», ексикаторний метод визначення поруватості сорбенту, метод ізотопного розведення, метод ізотопного обміну, сорбцію в статичних та динамічних умовах.

Описано принцип дії та основні характеристики прискорювача елементарних частинок мікротрону М-10; методику отримання розчину продуктів поділу ^{235}U , методику ідентифікації і кількісного визначення, яка ґрунтується на вимірюванні інтенсивності γ -випромінювання ядер-уламків поділу напівпровідниковим спектрометром з енергетичною роздільною здатністю близько 6 кеВ для лінії ^{137}Cs (~ 662 кеВ), подано таблицю уламкових елементів їх ядерно-фізичних характеристик і схеми ланцюгів розпаду.

У методиці сорбційних досліджень обґрунтовано умови проведення поділу ^{235}U , умови проведення сорбційних досліджень, вибір фосфату титану. Наведено формули розрахунку коефіцієнтів вилучення мікрокількостей уламкових елементів, в основу яких покладено формули визначення активності радіонукліду у певному піку γ -спектру (1), формула, що пов'язує кількість імпульсів та концентрацію певного радіонукліда, а також формула визначення коефіцієнта вилучення (2).

$$A = \frac{N}{q \varepsilon T_m} \frac{1}{\exp(-\lambda t_1) - \exp(-\lambda t_2)} \quad (1)$$

$$K = \frac{N_k - N}{N_k}, \quad (2)$$

де кількість імпульсів N пов'язана з концентрацією C через сталу розпаду $N_p = \lambda C$. Описано можливі похибки при кількісному визначенні уламкових радіонуклідів.

Розділ містить методики сорбційних досліджень у статичних та динамічних умовах, аналітичних методів визначення вмісту елементів у розчині; коротко описано методику синтезу фосфату титану, визначення його пористості та питомої поверхні, насичення сорбенту СКС молекулярним йодом та методику проведення ізотопного обміну.

II. Результати та обговорення

1. За описом форми існування радіонуклідів у водних розчинах, утворення продуктів радіолізу розчинів, механізми, за якими мікрокількості радіонуклідів можуть сорбуватися на різних типах сорбентів, можна розглянути сорбційні матеріали, що застосовуються для виділення і розділення радіонуклідів, зокрема фосфат титану. Короткий опис сорбційних властивостей фосфату титану і його переваг перед іншими сорбційними матеріалами дозволив зробити висновок про те, що фосфат титану за його фізичними та хемічними характеристиками є одним з найперспективніших матеріалів для дослідження сорбції уламкових радіонуклідів, таких як ^{142}La , ^{97}Zr , ^{97}Nb , ^{139}Ba , ^{143}Ce , ^{92}Sr . За літературними даними, для ефективного вилучення ізоотопів ^{131}I , ^{133}I , ^{134}I , ^{135}I доцільно використовувати вугільні сорбенти, сорбенти, модифіковані сполуками срібла, елементарним сріблом чи іншими металами. Найбільшою вибірковістю характеризуються методи, що ґрунтуються на ізоотопному обміні з йодокрохмальними сполуками.

2. Результати дослідження сорбції продуктів поділу ^{235}U : ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce із водних розчинів (табл. 1) дозволили вибрати сорбент фосфат титану, як такий, що має найкращі сорбційні властивості відносно продуктів поділу порівняно з іншими дослідженими сорбентами. Досліджено сорбцію

ізоотопів $^{99}\text{Mo}^*$, хоча їх ймовірність утворення в першому акті поділу урану досить низька, що значно збільшує похибку визначення.

3. Було досліджено дві модифікації: кристалічний та аморфний фосфат титану, із співвідношенням $\text{P/Ti} = 0,8$ та $\text{P/Ti}=1$. Показано, що найбільш оптимальним сорбційним матеріалом відносно продуктів поділу, завдяки неоднорідній та гідрофільній поверхні є аморфний фосфат титану із співвідношенням $\text{P/Ti}=1$. Експериментально оцінено зменшення γ -активності розчинів після контакту з фосфатом титану і показано, що пропускання досліджених розчинів через фосфат титану зменшує їх γ -активність у 1,5–2 рази. Загальна активність розчину зменшується у 6–7 разів. Показано, що у межах від 20 мл до 600 мл коефіцієнти сорбції не залежать від об'єму розчину, пропущеного через фосфат титану, а зміна температури у температурних межах 291–373 К на перебіг сорбційних процесів суттєво не впливає.

Результати впливу рН розчину-колектора на сорбцію уламкових радіонуклідів: ^{137}Cs , ^{92}Sr , ^{97}Zr , ^{97}Nb , ^{133}I , ^{135}I , ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce фосфатом титану наведено у табл. 2.

Показано, що фосфат титану добре поглинає ^{137}Cs при $\text{pH} \geq 9$; ^{92}Sr в інтервалі $\text{pH} \approx 6-12$; ^{142}La та ^{143}Ce (III) в інтервалі значень $\text{pH} \approx 2-7$; ^{97}Zr , та ^{143}Ce (IV) – із сильнокислих розчинів при $\text{pH} < 2$. Сорбція мікрокількостей ^{139}Ba спостерігається у межах значень $\text{pH} 2-12$ (табл. 3).

Таблиця 1

Сорбція уламкових радіонуклідів – продуктів поділу ^{235}U на різних типах сорбентів

Радіо-нуклід	Фосфат титану (аморфний)	Природний морденіт	Гідратований діоксид цирконію	Піролізат стиролдивініл-бензоатного кополімеру	Фосфат титану (кристалічний)
^{92}Sr	0,84	0,09	0,06	0,02	0,42
^{97}Zr	0,13	0,04	0,21	0,06	0,10
^{97}Nb	0,13	0,0	0,18	0,0	0,12
$^{99}\text{Mo}^*$	0,12	0,17	0,27	0,0	0,06
^{135}I	0,18	0,23	0,08	0,2	0,02
^{139}Ba	0,64	0,15	0,31	0,1	0,34
^{142}La	0,43	0,3	0,27	0,05	0,23
^{143}Ce	0,12	0,17	0,28	0,04	0,15

Таблиця 2

Сорбція продуктів поділу ^{235}U із розчинів із різними значеннями рН

Радіо-	К
--------	---

нукліди	Розчини-колектори уламкових первнів						
	HCl pH=2	HNO ₃ pH=2	Na ₂ CO ₃ pH=7,2	H ₂ O (дист.) pH=7	Етанол/ H ₂ O(42%) pH=6,9	Амоніачна буферна суміш pH=10	KOH pH=12
¹⁴² La	0,54	0,57	0,50	0,43	0,535	0,01	0,12
⁹⁷ Zr	0,17	0,27	0,02	0,13	0,16	0,11	0,04
⁹⁷ Nb	0,39	0,50	0,27	0,13	0,63	0,22	0,25
¹⁴⁰ Ba	0,44	0,35	0,35	0,64	0,66	0,63	0,47
¹⁴³ Ce	0,08	0,12	0,00	0,12	0,52	0,03	0,10
⁹² Sr	0,24	0,24	0,78	0,84	0,79	0,91	0,71
¹³⁷ Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,89	0,67

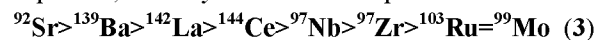
Таблиця 3

Залежність сорбції уламкових первнів від pH

Радіонуклід	¹³⁷ Cs	⁹² Sr	¹³⁹ Ba	¹⁴² La, ¹⁴³ Ce(III)	¹⁴³ Ce(IV), ⁹⁷ Zr, ⁹⁹ Mo
pH	≥9	6–12	2–12	2–7	≤2

Висловлено припущення про те, що при сорбції уламкових первнів ¹⁴²La відбувається комплексоутворення з фосфатними групами поверхні сорбенту. Це припущення підтверджує його хороша сорбція при таких значеннях pH, при яких дисоціюють дигідрофосфатні (pH=1–4) і фосфатні групи (pH=4–7). Але різке і значне зменшення сорбції даного радіонукліду в лужному середовищі доводить, що значна кількість ізоотопів лантану з'єднується з вільною фосфорною кислотою в порах сорбенту, яка в лужному середовищі перша вимивається в розчин. Двовалентний ¹³⁹Ba (так само, як і ⁹²Sr) може існувати у водних розчинах у вигляді гідратованого катіону Ba(H₂O)₄²⁺ (Sr (H₂O)₄²⁺). Коефіцієнти сорбції даного первня у кислому середовищі вищі, ніж у стронцію. Крім того, на сорбцію ізоотопів барію певною мірою впливає зміна pH. Висловлено припущення, що сорбція ¹³⁹Ba відбувається за рахунок фази гідратованого

діоксиду титану, яка за [1] присутня в аморфному фосфаті титану. Це спричиняє підвищену сорбцію макрокількостей йонів Ba²⁺ і може бути також причиною стабільної сорбції уламкового елементу ¹³⁹Ba. Під час сорбції в динамічних умовах такі первні, як цирконій, ніобій, церій, затримуються в нижній третині сорбційної колонки. Їх сорбція незначна і неспецифічна, про що свідчить наведений нижче мінорантний ряд, у якому сорбованість ізоотопів, оцінена за γ-спектром сорбента, зменшується зліва направо:



Таким чином, механізми взаємодії уламкових радіонуклідів з поверхнею фосфату титану є різні.

4. Окремо розглянуто сорбцію уламкового радіонукліду ⁹⁷Nb, відмінність якого від інших досліджених радіонуклідів полягає у наявності довгоживучого попередника у ланцюгу β-розпадів (рис. 1).

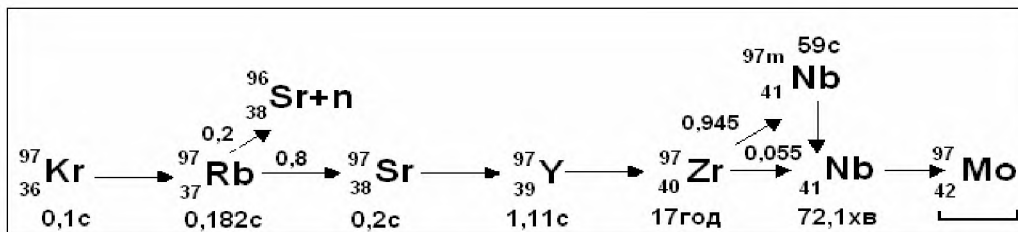


Рис. 1. Схема ланцюга β-розпадів нуклідів з атомною масою A=97.

Розраховано середню енергію ядер ⁹⁷Nb, показано, що близько половини ядер ніобію мають E_{97Nb} ≥ 9-10 еВ, що помітно вище енергії теплового руху атомів і пов'язано з радіаційно-хімічними ефектами, що супроводжують розпад

довгоживучого попередника ⁹⁷Zr (T_{1/2} = 1020 хв.). Проведено сорбцію елементів – продуктів поділу через 17 год. після опромінення. Отриманий коефіцієнт сорбції ⁹⁷Nb (≈0,6) є експериментально

обчисленим коефіцієнтом сорбції уламкового елементу, що утворився в ланцюгу β -розпаді.

5. Окремо обговорено вплив на фосфат титану опромінених рідин, а саме поживітнія фосфату титану при сорбції уламкових радіонуклідів у нейтральному середовищі, причиною якого є радіолітичні перетворення води з утворенням молекул гідроген пероксиду. Радіолітичні перетворення води відбуваються при опроміненні водних розчинів. Щоб визначити частку вкладу в даний процес розпаду уламкових радіонуклідів вода піддавалась дії радіації на інтенсивному стронцій-ітрієвому джерелі β -частиннок протягом доби. Було обчислено концентрацію гідроген пероксиду, утвореного в різних ядерних реакціях. Показано, що головна його частка утворюється при опроміненні на мікротроні. Вплив кислотности розчину у даному випадку проявляється у тому сенсі, що у кислому або лужному середовищі утворені молекули гідроген пероксиду взаємодіють з йонами водню чи **ОН** і руйнуються. У середовищі зі значенням рН, близьким до нейтрального, молекули пероксиду взаємодіють з атомами титану матриці сорбенту з утворенням координаційних сполук

жовтого кольору. Було проведено сорбцію уламкових радіонуклідів фосфатом титану синтезованим в присутності молекул гідроген пероксиду, тобто сорбентом, який вже мав у своїй структурі пероксид водню. Отримані коефіцієнти вилучення дуже добре співпадають з тими, що були отримані на звичайному фосфаті титану. Отже, взаємодія H_2O_2 з **Ті** не впливає на сорбційну здатність фосфату титану відносно продуктів поділу.

6. Оцінено вплив хемічних властивостей уламкових радіонуклідів продуктів ініційованого поділу ^{235}U на їх сорбцію фосфатом титану (табл. 4).

Показано, що найвищі коефіцієнти вилучення з більшості досліджуваних розчинів у ізотопів ^{92}Sr , ^{139}Ba та ^{142}La , в той час як ^{97}Zr , ^{99}Mo , ^{143}Ce та ізотопи йоду характеризуються відносно низькими коефіцієнтами вилучення. Як вже було сказано, хемічний стан радіонуклідів у розчині визначає його хемічну і сорбційну поведінку, який в свою чергу залежить від радіуса йону та ступеня окиснення уламкових радіонуклідів (табл. 5).

Таблиця 4

Сорбція уламкових радіонуклідів із різних розчинів при рН ~ 7

Розчин-колектор	К							
	^{142}La	$^{99}\text{Mo}^*$	^{133}I	^{97}Zr	^{97}Nb	^{139}Ba	^{92}Sr	^{143}Ce
Дистильована вода	0,43	0,12	0,18	0,13	0,13	0,64	0,84	0,12
Природна мінеральна вода	0,85	0,33	0,0	0,42	0,46	0,64	0,75	0,22
Na_2CO_3	0,50	0,19	0,0	0,02	0,27	0,35	0,78	0,0
Етанол: H_2O (42%)	0,54	0,09	0,315	0,16	0,63	0,66	0,79	0,52
Етанол: H_2O (50%)	0,54	0,11	0,22	0,15	0,55	0,67	0,81	0,45
Етанол: H_2O (75%)	0,16	0,03	0,06	0,1	0,12	0,23	0,23	-
Ацетатна б.с.	0,45	0,46	-	0,12	0,0	0,53	0,35	0,0
Цитратна б.с.	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,53	0,0	0,31

Таблиця 5

Залежність коефіцієнтів вилучення уламкових радіонуклідів від їх йонних радіусів

Радіонуклід	Йонний радіус, нм	К	рН
^{137}Cs	0,165	0	≥ 9
^{139}Ba	0,138	0,64	2 – 12
^{92}Sr	0,120	0,84	6 – 12
^{142}La	0,104	0,43	2 – 7
$^{143}\text{Ce(III)}$, $^{143}\text{Ce(IV)}$	0,102 0,088	0,12	2 – 7 ≤ 2
^{97}Zr	0,082	0,13	≤ 2
$^{99}\text{Mo}^*$ (IV) ^{99}Mo (VI)	0,068 0,065	0,12	≤ 2

Показано, що елементи з більшими йонними радіусами (0,104–0,165 нм) поглинаються фосфатом титану у більшій кількості і краще. Зі зростанням величини йонного радіусу

досліджуваного первня зростає рН його максимальної сорбції. У лужному середовищі уламкові радіонукліди, ймовірно за все, існують не у формі гідратованих катіонів, а у формі менш

здатних до дисоціації гідроксокомплексів. З іншої сторони, співвідношення P/Ti у сорбенті зменшується за рахунок вимивання фосфорної кислоти, внаслідок чого збільшується питома площа фосфату титану, що сприяє сорбції первнів з більшими радіусами. Оскільки досліджувані радіонукліди є продуктами ядерної реакції поділу, вони попадають у розчин з дефіцитом електронів. За [2] невідомо, в якому саме ступені окиснення стабілізується той чи інший радіонуклід. Однак атомні електронні рівні досліджуваних первнів будуть заповнені і варіанти різних ступенів окиснення будуть коливатися у межах валентних електронів (табл. 6).

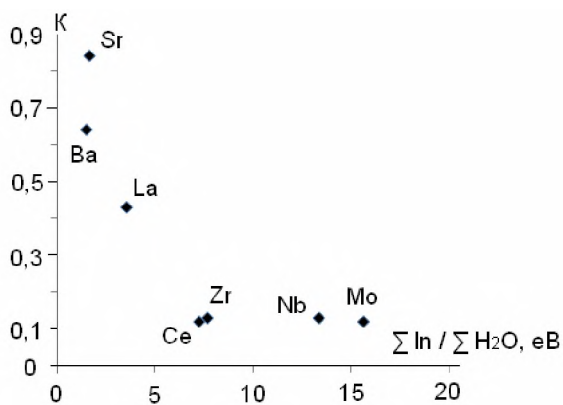
Відношення ΣI_n до I_{H_2O} характеризує інтенсивність взаємодії уламкового радіонукліду з молекулами розчинника.

Показано, що добре поглинаються Sr ($I_n = 16,725$ eB), Ba ($I_n=15,216$ eB), La ($I_n= 35,8$ eB) з дистильованої води (рис. 2) та з водно-спиртової суміші (рис. 3). Енергії йонізації води в рідкому стані дорівнює 10,06 eB; вільних молекул води – 12,56 eB. Отже, енергії йонізації води і уламкових радіонуклідів, які добре сорбуються фосфатом титану із водних розчинів, приблизно однакові. Результатом невеликої різниці між ними є те, що електронна пара води, за рахунок якої здійснюється аква- чи гідроксоутворення, залишиться, в основному, у володінні води, тобто ліганда. У такому випадку в зв'язку Me – ліганд буде переважати йонно-дипольний характер і енергія дегідратації буде також невисокою, що сприяє взаємодії з поверхнею сорбенту.

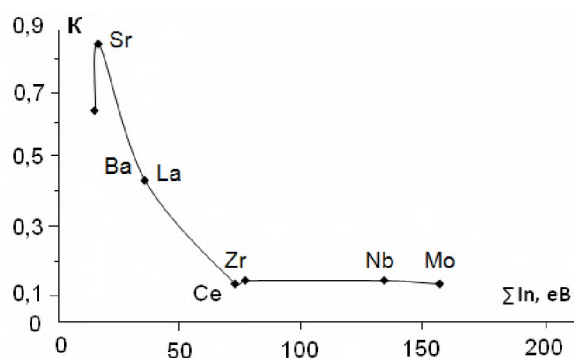
Таблиця 6

Електронні конфігурації первнів

Первень	Заряд ядра (Z)	Електронні конфігурації					
		інертного газу	валентних електронів			n	ΣI_n , eB
			4d	5s	5p		
^{92}Sr	38	Kr		2		2	16,725
^{97}Zr	40	Kr	2	2		4	77,267
^{97}Nb	41	Kr	4	1		5	134,55
$^{99}Mo^*$	42	Kr	5	1		6	157,4
			4f	5d	6s		
^{137}Cs	55	Xe			1	1	3,894
^{139}Ba	56	Xe			2	2	15,216
^{142}La	57	Xe		1	2	3	35,8
^{143}Ce	58	Xe	2		2	4	73,04



а)



б)

Рис. 2. Залежність коефіцієнта вилучення уламкових радіонуклідів K фосфатом титану від величини $\Sigma I_n / I_{H_2O}$ (а) та від суми енергій йонізації валентних електронів (б) із середовища дистильованої води при рН=7.

7. Розраховано коефіцієнт кореляції для систем $[42\% C_2H_5OH] - [H_2O]$. Числове значення його близьке до одиниці ($r= 0,9632$), що вказує на подібність механізмів сорбційних процесів у

дистильованій води та 42%-ній водно-спиртовій суміші, якщо припустити, що у водно-спиртовій суміші перій відновлюється до тривалентного стану, а ніобій до двовалентного стану, що в

принципі досить ймовірно, зважаючи на те, що для церію характерними є обидва ступені окиснення, а ніобій постійно напрацьовується і володіє надлишковою, порівняно з іншими уламковими радіонуклідами, енергією при тому, що водно-спиртові суміші здатні відновлювати йони металів. При опроміненні розчинів кислот чи лугів графіки описаних залежностей змінюють свою форму при переході від кислої води (pH=2) (рис. 4а) до лужної (pH=12) (рис. 4б).

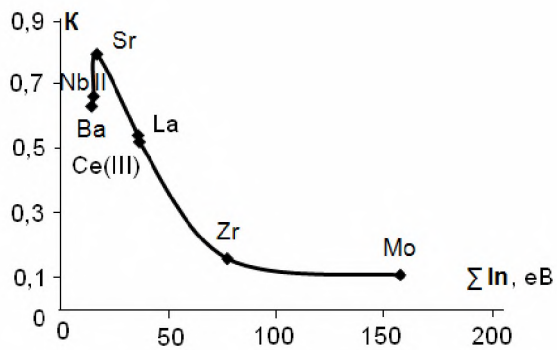


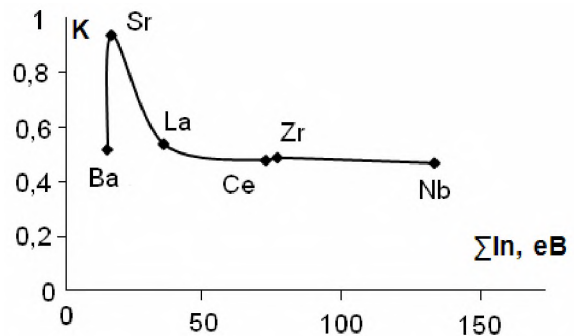
Рис. 3. Залежність коефіцієнта вилучення уламкових радіонуклідів K від ΣI_n для сорбції з водно-спиртової суміші.

8. Досліджено вплив властивостей розчину-колектора на сорбційну поведінку уламкових радіонуклідів і визначено, що для випадку опромінення дистильованої води з подальшим додаванням кислоти у реакційну суміш форма кривої залежності $K=f(\Sigma I_n)$ подібна до залежності $K=\psi(\Sigma I_n)$ з дистильованої води при pH=7 (рис. 1), що підтверджує висновок про те, що домінуючу роль при стабілізації уламкових радіонуклідів відіграють хемічні властивості молекул розчину-колектора та продуктів його радіолізу, навіть при подальшій зміні pH. Було проведено дослідження сорбції уламкових радіонуклідів із дистильованої води при великих тривалостях контакту розчину з сорбентом ($t > 6$ год.) (табл. 7).

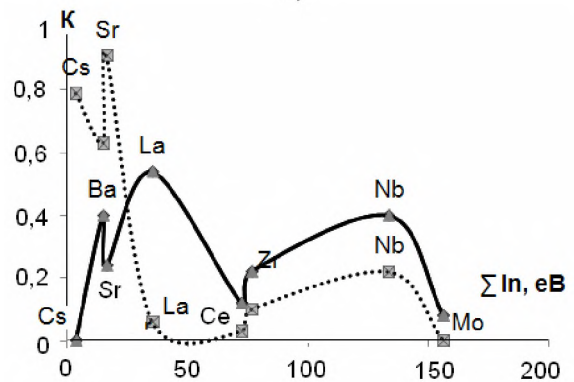
Таблиця 7

Коефіцієнти сорбції уламкових радіонуклідів на фосфаті титану із дистильованої води (тривалість контакту розчину з сорбентом $t > 6$ год.)

Елемент	K
^{140}La	0,47
$^{97}\text{Zr}^*$	0,4
$^{143}\text{Ce}^*$	0,3
^{92}Sr	0,81
^{139}Ba	0,62



а)



б)

Рис. 4. Залежність коефіцієнта вилучення K від ΣI_n на фосфаті титану при сорбції радіонуклідів із дистильованої води, яка підкислена після опромінення HCl для досягнення pH=2(а); при сорбції радіонуклідів із опроміненого розчину HCl, pH=2 (суцільна лінія) та KOH, pH=12 (пунктирна лінія) (б).

9. Показано, що на сорбцію барію, лантану і стронцію тривалість контакту розчину з сорбентом не впливає. Незначно зростає сорбція цирконію і церію, але похибки їх визначення також зростають і, можна вважати, що у межах похибки дані величини не змінюються. Внаслідок сильної закомплексованості ^{143}Ce , ^{97}Zr , ^{99}Mo у розчині, ефективна взаємодія з поверхнею сорбенту не відбувається і, відповідно, сорбція даних елементів є незначною. При додаванні кислоти у дистильовану воду з акумульованими в ній уламковими радіонуклідами відбувається часткова дисоціація утворених комплексів радіонуклідів з молекулами розчинника, що відразу підвищує сорбцію ^{143}Ce та ^{97}Zr (рис. 4(а)).

10. Розглянуто питання використання реакції поділу ядер ^{235}U в хемічних та ядерно-фізичних дослідженнях. Отримані ізотерми адсорбції лантану, барію та церію фосфатом титану за методикою, яка ґрунтується на методі ізотопного розведення, де у якості радіоактивної мітки виступав уламковий радіонуклід. При дослідженні сорбції лантану була використана радіоактивна мітка ^{142}La ; церію – ^{143}Ce ; барію – ^{139}Ba (рис. 5). Для концентрацій досліджуваних елементів, які

можна аналізувати хемічними методами проводились паралельні дослідження спектрофотометричним (для лантану), комплексонометричним (для барію) та гравіметричним (для церію) методами. Дані, що отримані різними методами, добре узгоджуються між собою, що свідчить про можливість широкого застосування розробленої методики в радіохемічних дослідженнях.

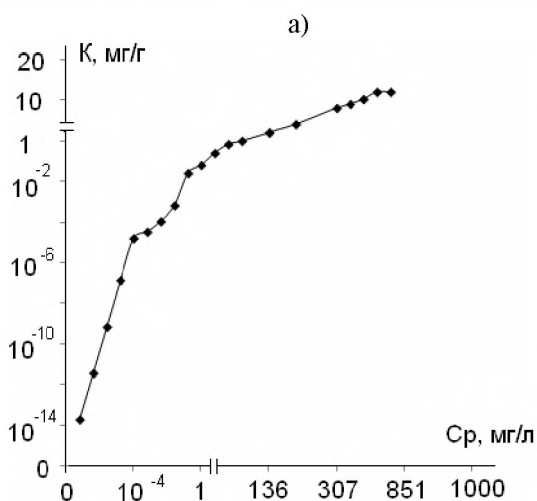
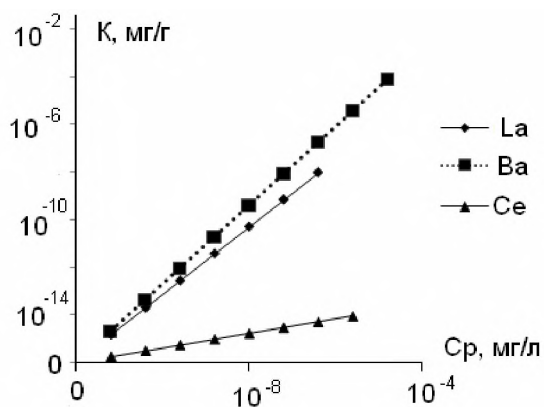


Рис. 5. Ізотерми сорбції на фосфаті титану мікрокількостей лантану, барію та церію у відносно вузьких концентраційних межах (а) та ізотерма сорбції лантану на фосфаті титану в широких концентраційних межах (рН=2) (б).

11. При низьких концентраціях лантану у розчині спостерігається прямолінійна залежність між коефіцієнтом сорбції і рівноваговою концентрацією. Кути нахилу прямолінійної ділянки ізотерм свідчить про значну взаємодію «адсорбат-адсорбент» для ізоотопів лантану і, найвищу серед вивчених ізоотопів, для барію.

З максимальних коефіцієнтів сорбції лантану видно, що адсорбційний шар досягає насичення при нижчих емпіричних значеннях $K = 10,77$ мг/г, ніж теоретично обчислених ($K_{теор} = 16$ мг/г). Перегин на графіку ізотерми в ділянці рівновагових концентрацій ($\sim 10^{-4}$ мг/л) може

свідчити про димеризацію лантану (початок полімеризації), яка сильно впливає на процес сорбції. Зважаючи на неоднорідність поверхні фосфату титану, це може також свідчити про заповнення певних поверхнево-активних відносно лантану центрів, наприклад, під час процесу завершення комплексоутворення лантану з фосфорною кислотою, зв'язаною з поверхнею сорбенту водневими зв'язками.

Отримані результати показують, що запропонована методика може бути успішно використана для фундаментальних радіохемічних досліджень, зокрема для уточнення стану первня при низьких концентраціях та вивчення його поведінки, або дослідження реакційної здатності функціональних груп сорбентів відносно певних первнів, присутніх у мікро кількостях зразків.

12. Обговоримо процес сорбційного вилучення ізоотопів йоду $^{131-135}\text{I}$. Для вилучення ізоотопів йоду із всієї суми уламкових елементів запропоновано метод ізоотопного обміну з йодовмісними сполуками. У ролі йодовмісних сполук запропоновано використати сорбент, насичений молекулярним йодом. Проведено дослідження сорбції молекулярного йоду з розчину калій йодиду на різних типах вугільних сорбентів (СКНО, лігносульфонатному (LS) та окисленому (LS(o)) вугіллі, карбонізіті із стиролдивінілбензоатному кополімері СКС та активованому СКС(а), а також на неорганічних фосфаті титану і гідратованому діоксиді цирконію. Показано, що найкращі сорбційні властивості по відношенню до молекулярного йоду проявляє сорбент СКС(а). Було експериментально встановлено, що протягом 20 хв. СКС(а) поглинає $\sim 0,047$ г-екв молекулярного йоду при вихідній концентрації 0,05 г-екв/л. Процес поглинання молекулярного йоду відбувається за механізмом фізичної сорбції.

Було проведено реакцію ізоотопного обміну між радіоактивними ізоотопами $^{132-135}\text{I}$ та стабільним йодом, сорбованим сорбентом СКС(а). Одержані коефіцієнти вилучення ізоотопів йоду, приведені в табл. 8.

Таблиця 8

Експериментальні значення ступенів вилучення ізоотопів йоду

Ізотоп	^{132}I	^{133}I	^{134}I	^{135}I
$E_{\gamma\text{-квантів}}$, кеВ	667,7 772,6	529,9	847; 884	1131
K	0,80	0,85	0,92	0,90

Коефіцієнти сорбції ізоотопів йоду у межах похибки співпадають. Результати досліджень показали, що активований СКС, насичений молекулярним йодом забезпечує $\sim 90\%$ вилучення радіоактивних ізоотопів йоду.

13. Описано використання процесу сорбції уламків ^{135}I та ізоотопного обміну йоду для визначення незалежного виходу ^{135}Xe в реакції поділу ^{235}U .

Було проаналізовано можливість використання процесу сорбції та ізоотопного обміну для γ -спектрометричного визначення незалежного виходу уламків ^{135}Xe (рис. 6). Показано, що при контактуванні двох систем в динамічних умовах, одна з яких містить радіоактивні ізотопи йоду (досліджуваний розчин), а інша – стабільні (сорбент насичений

молекулярним йодом), ізоотопний обмін відбувається таким чином, що значна частка ^{135}I перейде в сорбент. У розчин же перейде деяка частка стабільних ізоотопів йоду, які визначенню незалежного виходу ^{135}Xe не заважають. Розчин-накопичувач уламків відразу після опромінення пропустили через шар сорбенту, який селективно поглинає ^{135}I , мало впливаючи на вміст ^{135}Xe з незалежним виходом. Була виміряна залежність від часу «охолодження» інтенсивності γ -лінії ^{135}Xe , яка суттєво змінила свою форму.

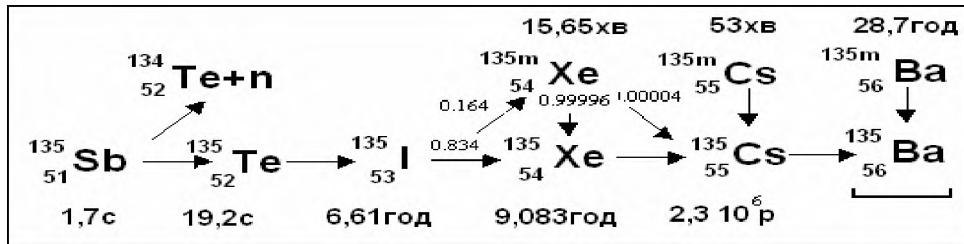
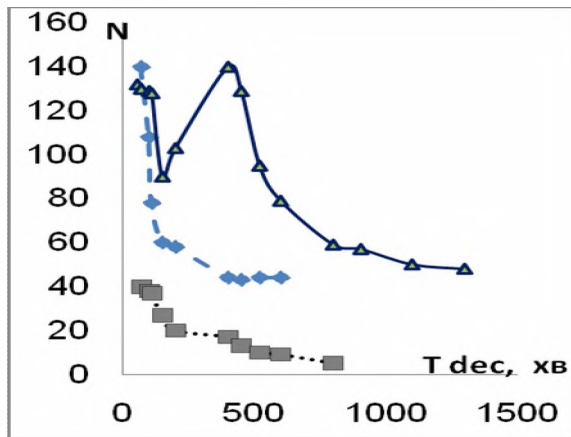
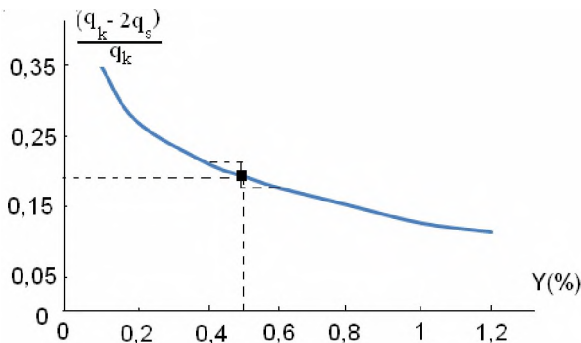


Рис. 6. Схема ланцюг β -розпадів первнів з масовим числом 135.

За коефіцієнтом вилучення ^{135}I 0,80 коефіцієнт вилучення ^{135m}Xe становив 0,5 (рис. 7а) і основний вклад у досліджуваний пік належав ^{135}Xe з незалежним виходом (рис. 7б).



а)



б)

Рис. 7. Криві розпаду ^{135}Xe , ^{135}I та ізомеру ^{135m}Xe (а); експериментальне значення незалежного виходу ^{135}Xe (б).

Емпіричний розподіл незалежних виходів за зарядом ядра підпорядкований теоретичному розподілу Гаусса:

$$P(z) = \frac{k}{\sqrt{2\pi\left(\sigma + \frac{1}{12}\right)}} \exp\left[-\frac{\left(z - z_p\right)^2}{2\left(\sigma + \frac{1}{12}\right)}\right] \quad (4)$$

Теоретично він очікується рівним 0,51 для ^{135}Xe , а експериментально визначений за запропонованою нами методикою $0,5 \pm 0,15$.

Висновки

1. Відповідно до особливостей реакції поділу ^{235}U тепловими нейтронами розроблено експериментальну радіохімічну методику дослідження сорбції продуктів поділу ^{235}U , яка включає методику отримання водного розчину уламкових радіонуклідів ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce з концентрацією $\sim 10^{-14}$ моль/л, γ -спектрометричну ідентифікацію та кількісне визначення радіонуклідів з використанням Ge-Li-спектрометра.

2. Досліджено сорбцію радіонуклідів ^{92}Sr , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{131-135}\text{I}$, ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce із водних розчинів фосфатом титану, гідратованим діоксидом цирконію, морденітом та карбонізатором стиролдівинілбензоатного кополімера. Показано, що фосфат титану характеризується найкращими сорбційними властивостями відносно продуктів поділу, ніж інші досліджені матеріали. Досліджено декілька модифікацій фосфату титану із співвідношенням P/Ti=0,8 та P/Ti=1. Показано, що найбільш оптимальним сорбційним матеріалом відносно продуктів поділу є аморфний

фосфат титану із співвідношенням $P/Ti=1$.

3. Встановлено загальні закономірності протікання процесу сорбції продуктів поділу ^{235}U та вплив на процес сорбції кислотності розчину. Показано, що фосфат титану добре поглинає ^{137}Cs при $pH \geq 9$; ^{92}Sr - при $pH \approx 6-12$; ^{142}La та ^{143}Ce (III) – при $pH \approx 2-6$; ^{97}Zr , ^{97}Nb та ^{143}Ce (IV) – із сильноокислих розчинів при $pH < 2$. Підвищена сорбція ізоотопів ^{97}Nb фосфатом титану обумовлена наявністю в системі довгоживучого попередника ^{97}Zr , β -розпад якого приводить до утворення ^{97}Nb .

4. Показано, що внаслідок низької концентрації та початкової надлишкової енергії домінуючу роль при стабілізації уламкових радіонуклідів відіграють хемічні властивості молекул розчину-колектора та продуктів його радіолізу, які впливають на сорбційну поведінку радіонуклідів, навіть при подальшій зміні pH . Експериментально визначені коефіцієнти вилучення продуктів поділу показують, що добре сорбуються в нейтральному середовищі з дистильованої води уламкові первні ^{92}Sr , ^{139}Ba , ^{143}La , які утворюють з молекулами розчинника нестійкі координаційні структури з переважно йонно-дипольним характером зв'язку, завдяки чому реалізується можливість їх взаємодії з поверхнею сорбенту. Через стабільність та інертність координаційних сполук ^{143}Ce , ^{97}Zr , ^{99}Mo з молекулами розчинника, ефективна взаємодія цих первнів з поверхнею сорбенту не відбувається і, відповідно, сорбція їх є незначною.

5. Показано можливості ефективного застосування розробленої методики в хемічних та ядерно-фізичних дослідженнях. Розроблено експресний метод модифікації γ -спектрів для визначення незалежного виходу ^{135}Xe з використанням обміну радіоактивних ізоотопів ^{135}I та стабільного йоду, сорбованого синтетичним вугільним сорбентом. Розраховано незалежний вихід ^{135}Xe при ініційованому поділі ядер ^{235}U , який рівний $0,5 \pm 0,15$.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Розроблено експериментальну радіохемічну методику дослідження сорбції продуктів ініційованого поділу урану та створено програму обчислення коефіцієнтів сорбції радіонуклідів з урахуванням можливої сорбованості попередни-

ка, його періоду напіврозпаду, а також періоду напіврозпаду досліджуваного радіонукліду.

2. Встановлено залежність сорбції уламкових радіонуклідів фосфатом титану від кислотності розчину. Показано, що фосфат титану добре поглинає ^{137}Cs при $pH \geq 9$; ^{92}Sr – при $pH \approx 6-7$; ^{142}La та ^{143}Ce (III) – при $pH \approx 5$; ^{97}Zr , ^{97}Nb та ^{143}Ce (IV) – із сильноокислих розчинів при $pH < 2$.

3. Показано, що домінуючу роль при стабілізації уламкових радіонуклідів відіграють хемічні властивості молекул розчину-колектора та продуктів його радіолізу, які впливають на сорбційну поведінку радіонуклідів, навіть при подальшій зміні pH .

4. Розроблено експресний метод модифікації γ -спектрів для визначення незалежного виходу ^{135}Xe , з використанням обміну радіоактивних ізоотопів ^{135}I та стабільного йоду, сорбованого синтетичним вугільним сорбентом СКС.

Практичне значення одержаних результатів

1. Розробка та використання методик дослідження процесу концентрування нестабільних ізоотопів радіонуклідів з використанням їх малих концентрацій є практично важливими не тільки з точки зору розвитку фундаментальних досліджень, а й для вирішення екологічних проблем вилучення радіонуклідів з водного середовища, оскільки роботи з використанням значних мас радіоактивних ізоотопів з огляду на техніку безпеки повинні проводитись у спеціально обладнаних лабораторіях, що обмежує доступ до подібних досліджень широкого кола дослідників.

2. Запропонована методика експериментального визначення незалежних виходів може бути корисна для ядерно-фізичних досліджень енергетичної залежності формування уламків при фотоподілі ядер. З використанням розробленої методики здійснено обмін радіоактивних ізоотопів ^{135}I та стабільного йоду, сорбованого синтетичним вугільним сорбентом для модифікації γ -спектрів і визначення незалежного виходу ^{135}Xe . Отримано значення незалежного виходу ^{135}Xe : $Y=0,5 \pm 0,15$, яке добре узгоджується з даними, отриманими з використанням інших більш дорогих, складних і енергомістких методик.

Література

1. **Селективная сорбция** и катализ на активных углях и неорганических ионитах. Під ред. Академіка НАН України В.В. Стрелко.– Київ, «Наукова думка», 2008.–303с.
2. **Состояние радионуклидов** в растворах. Давыдов Ю.П. –Минск, «Наука и техника», 1978.– 222с.
3. **Vasilieva H.V., Strelko V.V., Osypenko A.P., Kuts V.S.** Sorption investigation of fission fragments of uranium nuclei by titanium phosphate in water solution // Uzhgorod Univ. Scient. Herald, Ser. Physics. – 2000. – Issue 8. – P. 313–315.

4. **Васильєва Г.В., Стрелко В.В., Осипенко В.А.** Дослідження сорбції мікрокількостей радіонуклідів із багатокомпонентних розчинів // Науковий вісник УжДУ. Серія “Хімія”. –2000.– №5.–С.130-133.
5. **Васильєва Г.В., Осипенко В.А.** Використання різних типів вугільних сорбентів для концентрування та радіоаналітичного визначення йоду // Науковий вісник УжДУ. Серія “Фізика”. – 2001.–№10.–С.111-114.
6. **Васильєва Г.В., Пилипченко В.А., Хіміч І.В.** Використання процесу сорбції для визначення незалежного виходу ^{135}Xe // Науковий вісник УжДУ. Серія “Фізика”. – 2004.– №16.–С.123-128.
7. **Vasylyeva H.V., Strelko V.V., Patrylyak S.M., Yakovlyev N.N., Pylypchenko V.A., Khimich I.V.** Radiochemical studies of state of lanthanum microamounts in water solution // Journal of Molecular Liquids. – 2005. – V.118. – P. 41–44.
8. **Васильєва Г.В., Куць В.С., Пилипченко В.А., Осипенко А.П.** Визначення виходів уламків поділу з використанням процесу сорбції // Ядерна Фізика та Енергетика.–2007.–№4.–С.104-108.
9. **Васильєва Г.В., Стрелко В.В., Осипенко А.П.** Вплив кислотності розчину на сорбцію уламкових радіонуклідів фосфатом титану // Фізика і хімія твердого тіла.– 2010.– №1.–С.195-199.
10. **Vasilieva H.V., Strelko V.V., Kuts V.S.** Radiochemical investigation of heavy elements nucleus fission fragments in water-selective sorbent system //“Intern. Seminar Endoecology–2000”, 14-17 July, Kiev: Abstracts.–2000.–P.74.
11. **Vasilieva H.V., Strelko V.V., Kuts V.S.** Radiochemical investigation of heavy elements nucleus fission fragments in water solution-selective sorbent system // The 3th Intern. Conf. On Carpatian Euroregion Ecology, “CERECO”, 21-24 May, 2000, Hungary: Abstracts. –Miskolc-Lillafured.–2000.–P.106.
12. **Vasylyeva H.V., Strelko V.V.** Radiochemical research of micro quantities of lanthanum in water solution // 28th International Conference on Solution Chemistry. August 23-28, 2003. Debrecen, Hungary. Book of Abstract– A-P50– p.173.
13. **Васильєва Г.В., Пилипченко В.А., Осипенко А.П.** Дослідження впливу фізико-хімічних характеристик ряду продуктів поділу ^{235}U на їх сорбцію фосфатом титану із водних розчинів // 20 років чорнобильської катастрофи: Науково-практична конференція – Ужгород 2006.– С.43-44.
14. **Васильєва Г.В., Куць В.С., Пилипченко В.А., Осипенко А.П.** Визначення виходів уламків поділу з використанням процесу сорбції // Міжнар. Конф. “Актуальні проблеми ядерної фізики та атомної енергії. 29 травня - 3 червня 2006. Київ НРАЕ-Київ2006. Book of Abstracts.– Київ.–2006.–С.177.
15. **Васильєва Г.В., Стрелко В.В., Осипенко А.П., Пилипченко В.А., Фрадкін О.М.** Дослідження сорбції уламкових елементів з використанням випромінювання мікротрона // Тези, Харків, 26 лютого-2 березня 2007р.– С.42.

Васильєва Г.В. – аспірант Інституту сорбції і проблем ендоекології (ІСПЕ НАН України, м. Київ).

Рецензент

Мазена І.В. – професор, доктор медичних наук, професор кафедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.