

УДК 543.53, 541.183.24

СОРБЦИЯ НЕПТУНИЯ(V) НА ГЕТИТЕ

А.Б. Хасанова, Н.С. Щербина, С.Н. Калмыков, Ю.А. Сапожников

(кафедра радиохимии *bilginovna@mail.ru*)

Изучены механизмы сорбции изотопов нептуния $^{237}\text{Np(V)}$ и $^{239}\text{Np(V)}$ на синтезированном гетите ($\alpha\text{-FeOOH}$) в растворе NaClO_4 при различных значениях pH и ионных сил. Рассчитана константа равновесия образования комплекса $\equiv\text{FeONpO}_2$ на поверхности гетита и проведено моделирование процесса адсорбции с помощью программы FITEQL.

Нептуний-237 – искусственный радионуклид, поступающий в окружающую среду при испытаниях ядерного оружия и в результате деятельности предприятий ядерного топливного цикла (штатные сбросы, аварийные ситуации).

Для нептуния в условиях окружающей среды наиболее характерно пятивалентное состояние в виде нептуноил иона Np(V)O_2^+ . Относительно высокая подвижность иона определяется формальным зарядом +1 и парциальным зарядом +2,2 на центральном атоме [1].

Сорбция радионуклидов на различных минералах и компонентах почв определяет их миграционную способность. Одним из наиболее распространенных железосодержащих природных минералов является гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$), способный эффективно сорбировать ионы тяжелых металлов и радионуклиды [2–4], а следовательно, уменьшать их подвижность.

Данная работа посвящена исследованию сорбционных процессов с участием изотопов Np(V) на поверхности гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$).

Экспериментальная часть

Получение и характеристика гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$). Препарат гетита синтезировали по методике, описанной в [5], для чего 50 г $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (“о.с.ч.”) растворяли в 825 мл бидистиллированной воды, добавляли 200 мл 2,5 М раствора KOH (“о.с.ч.”). Раствор непрерывно перемешивали в течение 24 ч при температуре 60°, после чего маточный раствор декантировали. Осадок несколько раз промывали бидистиллированной водой и ацетоном, оставляли сушиться в эксикаторе в течение 2 сут. Для проведения сорбционных экспериментов готовили суспензию $\alpha\text{-FeOOH}$ диспергированием 0,186 г препарата в 10 мл бидистиллированной воды.

Отсутствие примесей других кристаллических фаз было подтверждено методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции. Свободная поверхность сорбента была определена по адсорбции азота при -195° с использованием уравнения БЭТ и составила $41,7 \text{ м}^2/\text{г}$.

Приготовление растворов $^{237}\text{Np(V)}$ и $^{239}\text{Np(V)}$ и измерение радиоактивности. Раствор ^{237}Np ($T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ лет) готовили из стандартного препарата ^{237}Np , находящегося в равновесии с дочерним ^{233}Pa . Выделение ^{237}Np проводили по методике, описанной ранее [6]. Степень окисления ^{237}Np определяли спектрофотометрически. Было установлено, что в исходном азотнокислом растворе нептуний присутствует в пятивалентном состоянии. Препарат $^{239}\text{Np(V)}$ ($T_{1/2} = 2,36$ дня) выделяли из раствора ^{243}Am по методике, описанной в работе Хуммеля [7].

Радиохимическую чистоту препаратов ^{237}Np и ^{239}Np проверяли с помощью жидкостно-сцинтилляционной (ЖС) спектрометрии, полупроводниковой γ - и α -спектрометрии.

Измерение радиоактивности в сорбционных экспериментах проводили методом ЖС-спектрометрии (*TriCarb 2700TR, Canberra Packard Ind., США*) с использованием сцинтиллятора "*Opti Phase Hi Safe-3*" (Финляндия). Типичный ЖС спектр ^{237}Np представлен на рис. 1.

Проведение сорбционных экспериментов

Готовили растворы $^{237}\text{Np(V)}$ с концентрацией $4,5 \cdot 10^{-6}$ М и $^{239}\text{Np(V)}$ с концентрацией $3,5 \cdot 10^{-8}$ М. Все эксперименты проводили в атмосфере азота ("о.с.ч.") для предотвращения образования карбонатных комплексов нептуния.

Адсорбция Np(V) на гетите при различных значениях pH. Сорбционные эксперименты проводили по следующей методике: в пластиковый флакон емкостью 22 мл помещали 10 мл раствора NaClO_4 , затем добавляли 0,2 мл суспензии гетита и 0,2 мл раствора, содержащего радионуклид. Измерение значений pH проводили с помощью pH-метра иономером "*Эксперт-001*" (Россия), снабженного комбинированным электродом. С помощью набора растворов NaOH и HClO_4 доводили значение pH до необходимого. Содержимое флаконов интенсивно перемешивалось в течение 20 ч, что является достаточным для достижения равновесия в системе [2]. Непосредственно перед разделением фаз повторно измеряли значение pH. Далее растворы фильтровали через микрофильтр с диаметром пор 0,17 мкм, проводили измерения радиоактивности аликвот фильтрата. Эксперименты проводили при ионной силе раствора 0,1 М и концентрациях нептуния $8,6 \cdot 10^{-8}$ М (^{237}Np) и $6,9 \cdot 10^{-10}$ М (^{239}Np).

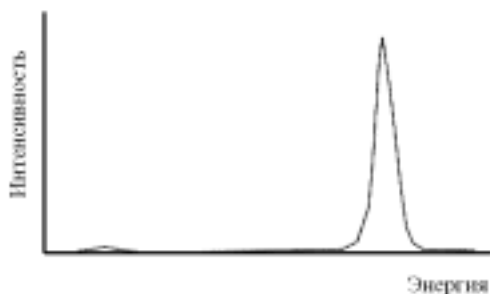


Рис. 1. Жидкостно-сцинтилляционный спектр ^{237}Np

Сорбция $^{237}\text{Np(V)}$ на гетите при различных значениях ионной силы. Для проведения сорбционных экспериментов при различных значениях ионной силы использовали 0,05; 0,1; 0,5; 1 и 3 М растворы перхлората натрия, pH растворов доводили до значения $3,65 \pm 0,02$. Эксперимент проводили при концентрации ^{237}Np $8,6 \cdot 10^{-8}$ М в условиях, аналогичных описанным выше.

Результаты и обсуждение

Зависимости степени сорбции Np(V) на гетите при ионной силе 0,1 М и концентрациях радионуклидов $8,6 \cdot 10^{-8}$ М и $6,9 \cdot 10^{-10}$ М от pH представлены на рис.2. Было установлено, что сорбция нептуния не зависит от ионной силы раствора, что указывает на образование внутрисферного комплекса на поверхности гетита [2].

Сорбция катионов на поверхности гетита может происходить по различным механизмам: образование комплексов соединений с группами, находящимися на поверхности, осаждение на сорбенте, ионный обмен [8]. Реакции на поверхности сорбента могут привести к образованию нескольких видов поверхностных соединений: монодентатных комплексов состава $\sim\text{Fe}-\text{O}-\text{Met}$, бидентатных комплексов состава $\sim(\text{Fe}-\text{O})_2-\text{Met}$, а также моно- и бидентатных комплексов на сорбционных центрах поверхности различной силы связывания, на существование которых указывается в ряде работ [9].

Моделирование сорбции нептуния на гетите проводили с использованием программы FITEQL (Версия 4.0 для среды *MS Windows*), позволяющей определить оптимальные значения констант равновесия или общих концентраций реагентов в рамках той или иной сорбционной модели [10].

Для определения механизма сорбции нептуния на поверхности гетита, а также вычисления соответствующих констант устойчивости комплексов использовали данные по зависимости степени сорбции нептуния от pH раствора. В таблице приведены характеристики гетита, использованные для моделирования равновесия.

Для описания двойного электрического слоя выбрали модель диффузного слоя [8]. В результате моделирования (рис. 2) было установлено, что из всех приведенных механизмов лишь образование монодентатного комплекса на

Характеристики поверхности гетита, использованные для моделирования сорбционного равновесия

Свободная поверхность препарата ¹ , м ² /г	Плотность сорбционных центров на поверхности ² , нм ⁻²	lg K_{a1} ³	lg K_{a2} ⁴
43,3	2,31	7,8	-9,8

¹ – по результатам БЭТ анализа; ² – [11]; ³ – по результатам потенциометрического титрования, соответствует реакции $\equiv\text{FeOH}_2^+ \leftrightarrow \equiv\text{FeOH} + \text{H}^+$, ⁴ – по результатам потенциометрического титрования, соответствует реакции $\equiv\text{FeOH} \leftrightarrow \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$

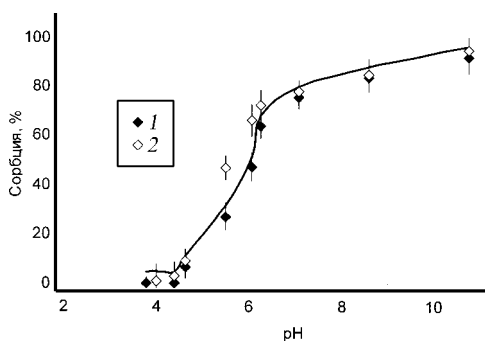
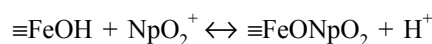


Рис. 2. Зависимость сорбции Np(V) на гетите от pH при ионной силе раствора 0,1 М: 1 – $8,6 \cdot 10^{-8}$ М; 2 – $6,9 \cdot 10^{-10}$ М

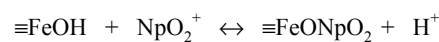
поверхности гетита адекватно описывает сорбционное равновесие в исследованной системе. Значение константы равновесия реакции



составило $10^{-1,41}$. Результаты проведенного моделирования не исключают наличие центров различного связывания, так как общая концентрация нептуния в исследованной системе была существенно меньше общей концентрации доступных центров.

Изучена сорбция Np(V) на синтезированном гетите (α -FeOOH) в зависимости от pH и ионной силы раствора. В результате моделирования установлено, что основным механизмом сорбции является образование монодентатного

комплекса по реакции



с константой равновесия, равной $K = 10^{-1,41}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choppin G.R., Unrein P.J. Transplutonium Elements. Amsterdam, 1976.
2. Kohler M., Honeyman B.D., Leckie J.O. // Radiochim. Acta. **85**. 1999. P. 33.
3. Sanchez A.L., Murray J.W., Sibley T.H. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. **49**. P. 2297.
4. Waite T.D., Davis J.A., Payne T.E., Waychunas G.A. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. **58**. P. 5465.
5. Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P. // J. Phys. Chem. 1967. **71**. P. 245.
6. Чоппин Г.Р., Бонд А.Х. // ЖАХ. 1996. **51**, №12. С. 1240
7. Hummel W. // Binding Models for Humic Substances, OECD Publications. Paris, 1997. P. 153.
8. EPA (U.S.Environmental Protection Agency). The Kd Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes. 1999. 2.16–2.26, 5.45–5.50.
9. Dzombak D.A., Morel F.M.M. // A Wiley-Interscience Publication. N.Y., 1990.
10. Herbelin A.L., Westall J.C., " FITEQL, A Computer Program for Determination of Equilibrium Constants from Experimental Data", Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, 1994, Ver.3.1, Report 94–01.
11. Davis J., Kent D.B. Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry, 1990, Rev. Mineral. 23. 177.

Поступила в редакцию 01.06.02