

На правах рукописи

**Бойцова Татьяна Александровна**

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ ТЕХНЕЦИЯ В УСТОЙЧИВЫЕ К ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ СПЛАВЫ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ПЕРТЕХНЕТАТОВ О-ФЕНАНТРОЛИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ  
ЖЕЛЕЗА(II) И МЕДИ(II)**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Специальность: 02.00.14

«Радиохимия»

**Санкт-Петербург**

**2016**

Работа выполнена в лаборатории технологий обращения с ОЯТ отделения прикладной радиохимии АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина».

Научный руководитель: **Бабаин Василий Александрович**  
*кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник*

Официальные оппоненты: **Волк Владимир Иванович**  
доктор технических наук, главный научный сотрудник АО  
«Высокотехнологический научно-исследовательский инсти-  
тут неорганических материалов имени академика А. А. Боч-  
вара» (ВНИИНМ), г. Москва.

**Герман Константин Эдуардович**  
кандидат химических наук, доцент, заведующий лаборато-  
рией Института физической химии и электрохимии имени  
А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва.

\*

Ведущая организация: Федеральное Государственное Унитарное Предприятие  
"Производственное объединение "МАЯК", г. Озерск, Челя-  
бинская область.

Защита состоится **«15» марта 2017 года в 15 часов 30 минут** на заседании диссертационного со-  
вета Д.501.001.42 по химическим наукам при Федеральном государственном бюджетном образова-  
тельном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.  
Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.10) на кафедре радиохимии в аудито-  
рия 308.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносо-  
ва и на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru/>.

Автореферат диссертации разослан « » февраля 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д.501.001.42  
кандидат химических наук



Северин Александр Валерьевич

**Актуальность темы.** На сегодняшний день основной объем отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) перерабатывается на заводе РТ1, ПО «Маяк». Однако, в ближайшем времени, на базе Горно-химического комбината будет построен опытно-демонстративный центр (ОДЦ), где также будет возможна переработка ОЯТ, но уже по новой разработанной технологии.

В одном из разработанных вариантов технологических схем переработки ОЯТ на ОДЦ в рамках первого экстракционного цикла предусмотрен блок барьерной промывки, куда планируется выводить большую часть технеция, присутствующую в облученном топливе и затрудняющую выделение целевых компонентов. В блоке барьерной промывки локализованный технеций будет находиться в виде раствора пертехнетат-иона в  $0,8 - 1$  моль/л  $\text{HNO}_3$ .

Обычно для выделения технеция из растворов ОЯТ используют такие способы, как экстракция, сорбция, осаждение и электрохимическое выделение. Однако, для последующего захоронения технеция необходимо перевести в малорастворимую форму (металл, сульфид, оксид и т.п.) или включить в состав различных матриц (цемент, керамические матрицы, сорбенты, стекло). Вследствие сложности химических свойств и поведения технеция, его извлечение из растворов переработки ОЯТ сопряжено с рядом трудностей. Большинство применяемых для этой цели способов выделения либо не позволяют полностью извлекать технеций из растворов переработки ОЯТ, либо он извлекается в форме непригодной для длительного хранения. Например, сорбционные и экстракционные процессы для перевода извлекаемого компонента в твердую устойчивую форму требуют осадительного окончания. В связи с этим особый интерес представляют прямые осадительные методы выделения технеция, простые в своем аппаратном оформлении и позволяющие эффективно выделять технеций в твердой форме.

Все выше сказанное делает поиск универсального осадительного агента, позволяющего максимально полно выделять технеций из азотнокислых растворов с последующим переводом его в устойчивую металлическую форму, актуальной научной и практической задачей.

**Цель работы.** Целью работы была разработка методов локализация технеция путем получения малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых и бипиридилных комплексов железа(II) и меди(II) и превращению этих комплексов в технециевые сплавы, устойчивые к выщелачиванию.

**Задачи работы:**

1. Определение условий образования малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II)
2. Изучение состава и структуры малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II);
3. Изучение процесса термического разложения малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II);

4. Определение фазового состава сплавов полученных на основе пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) и их устойчивости к выщелачиванию;

#### **Научная новизна:**

1. Впервые получены малорастворимые пертехнетаты о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) переменного состава с мольным соотношением переходный металл/Tc, меняющимся от  $0,5 \pm 0,02$  до  $1,5 \pm 0,07$ ;
2. Обнаружено, что сплав Fe-Tc, представляет собой одну фазу состава  $FeTc_{1,9}$ ;
3. Получены сплавы, содержащие железо-технеций-олово и медь-технеций-олово, в составе которых впервые обнаружены фазы состава  $FeTcSn_{1,9}$  и  $TcSn_2$ , соответственно;
4. Обнаружено, что отсутствие в составе сплава фазы  $FeTcSn_{1,9}$  или увеличение ее содержания до 50 % масс. приводит к увеличению скорости выщелачивания технеция. Минимальная скорость выщелачивания технеция, равная  $6,6 \times 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>•сут), характерна для сплава состава: 30 % масс.  $FeTcSn_{1,9}$  и 70 % масс.  $FeTc_{1,9}$ ;

#### **Практическая значимость работы**

- Впервые показано, что о-фенантролиновые комплексы железа(II) и меди(II), использованные в качестве осадительных агентов, позволяют выделять технеций из растворов с концентрацией азотной кислоты до 3 моль/л. При осаждении технеция из растворов с концентрацией азотной кислоты 0,5 и 1 моль/л может быть достигнута максимальная полнота осаждения технеция, равная 95 – 98 %;
- Разработан способ получения устойчивых к выщелачиванию сплавов технеция с медью и оловом, а также с железом и оловом термообработкой в восстановительной атмосфере пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II). Полученные сплавы могут быть использованы как матрицы для локализации технеция.

**Методология и методы исследования.** Для достижения сформулированной цели и решения, поставленных в работе задач применялись различные физико-химические методы исследования: спектрофотометрия в видимой и УФ областях спектра, элементный анализ, ИК спектроскопия, мессбауэровская, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, рентгенофлуоресцентный микрозондовый и термогравометрический анализ. Устойчивость полученных сплавов исследовалась методом длительного выщелачивания в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Условия осаждения технеция из азотнокислых растворов в виде пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II);
- Образование малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) переменного состава с мольным соотношением переходный металл/технеций равным 0,5 - 1,6;

- Механизм термического разложения пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II);
- Способ получения устойчивых к выщелачиванию технецийсодержащих сплавов из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II);
- Данные о фазовом составе полученных сплавов и их устойчивости к выщелачиванию.

**Степень достоверности.** Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью результатов, применением взаимодополняющих физико-химических методов, сопоставлением полученных результатов с результатами, представленными в научной литературе по рассматриваемой тематике.

**Апробация работы и публикации:** По материалам диссертационной работы опубликованы 3 работы в журналах, включенных в перечень рекомендованных ВАК, и получен 1 патент РФ.

Результаты работы представлены в виде устных докладов на 6 российских и международных конференциях: VII Российской конференции по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012» (г. Дмитровград, 2012), Конференции посвященной 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского «Развитие идей В.И. Вернадского в современной российской науке» (г. Санкт-Петербург, 2013), “The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry”, (г. Москва, 2013), “17th Radiochemical conference” (Mariánské Lázně, Czech Republic, 2014), “The 8th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization” (La Baule - Pornichet, France, 2014), VIII Российской конференции по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2015» (г. Железногорск, 2015).

**Структура и объем работы:** Диссертационная работа изложена на 118 печатных страницах текста и состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части состоящей из 6 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 206 наименований.

Диссертация содержит 28 таблиц и 28 рисунков.

### **Содержание работы**

**Глава 1. Литературный обзор.** Рассмотрено поведение технеция в различных вариантах технологических схем 1-ого экстракционного цикла PUREX- процесса. Проанализированы литературные данные по существующим способам выделения технеция из азотнокислых растворов и растворов переработки ОЯТ. В результате обнаружено, что большинство применяемых методов непригодно для выделения технеция из растворов с высоким содержанием азотной кислоты. Также из описанных методов невозможно выбрать оптимальный и универсальный вариант, который позволил бы не только полностью выделить технеций из азотнокислых растворов, но и получить технеций в устойчивой форме, не прибегая к сложному аппаратурному оформлению и предварительной подготовке растворов. Рассмотрены различные матрицы и сплавы технеция с другими металлами, пригодные для его локализации на длительный срок. При этом основным недостатком большин-

ства описанных матриц является высокая скорость выщелачивания технеция, что делает их использование для его локализации нежелательным.

**Глава 2. Методическая часть.** Приведены реактивы и материалы, использованные в работе. Описаны способы их приготовления и методики проведения экспериментов. Перечислены физико-химические методы анализа, использованные для получения данных о протекании процессов осаждения и прокаливании, а также для изучения состава и строения полученных соединений и сплавов.

### Глава 3. О-фенантролиновые и бипиридилные комплексы железа(II) и меди(II)

Были получены азотнокислые о-фенантролиновые (phen), бипиридилные (bipy) комплексы железа(II) и меди(II), а также комплексы с различным мольным соотношением, указанных органических лигандов. Характеристические полосы ИК спектров полученных комплексов совпадают с представленными ранее<sup>1</sup>. В таблице 1 представлены температуры плавления и формулы комплексов, рассчитанные по данным элементного анализа.

Таблица 1. Характеристика органических комплексов железа(II) и меди(II).

Формулы, рассчитанные по данным элементного анализа	Характеристические ИК полосы, см <sup>-1</sup>	Температуры плавления, °С
[Fe(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1325 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ); 510,560 (H <sub>2</sub> O); 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen)	265 ± 5
[Fe(phen) <sub>2</sub> (bipy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1335 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	254 ± 5
[Fe(phen)(bipy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2,3HNO <sub>3</sub>	1325 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ); 560 (H <sub>2</sub> O); 510, 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	305 ± 5
[Fe(bipy) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·1H <sub>2</sub> O	1350 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ); 560 (H <sub>2</sub> O); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	210 ± 5
[Cu(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·1HNO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1325 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ); 510,560 (H <sub>2</sub> O); 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen)	295 ± 5
[Cu(phen) <sub>2</sub> (bipy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub>	1335 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	335 ± 5
[Cu(phen)(bipy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1325 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ); 560 (H <sub>2</sub> O); 510, 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	325 ± 5
[Cu(bipy) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1350 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ); 560 (H <sub>2</sub> O); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	235 ± 5

### Глава 4. Осаждение технеция из азотнокислых растворов о-фенантролиновыми, бипиридилными и «смешанными» комплексами железа(II) и меди(II).

Водные растворы приведенных выше комплексов использовались в качестве осадительных агентов для выделения технеция из азотнокислых растворов (рисунок 1).

<sup>1</sup>Inskeep, R.G. / Infra-red spectra of metal complex ions below 600cm<sup>-1</sup> – I. The spectra of the tris complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine with the transition metals iron(II)though zinc(II) [Text] / R.G. Inskeep // Inorganic chemistry. – 1962. – Vol. 24. – P.763-776

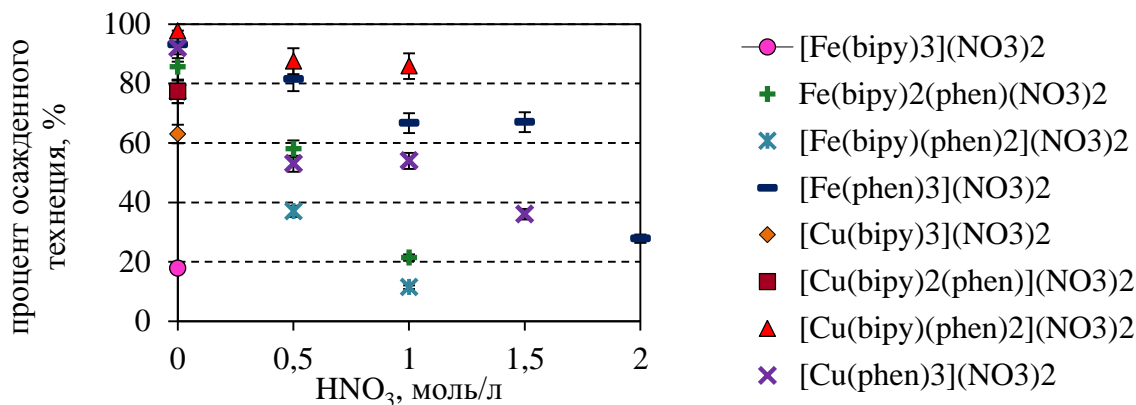


Рисунок 1 – Полнота осаждения  $TcO_4^-$ -о-фенантролиновыми, бипиридилными и «смешанными» комплексами железа (II) и меди(II) в зависимости от концентрации азотной кислоты в исходном растворе, содержащем 1 г/л технеция. Мольное соотношение комплекс/Тс равно 1/2. Температура растворов 20 °С.

Установлено, что максимальный процент осаждения технеция  $87 \pm 2 \%$  достигается при использовании в качестве осадителя  $[Cu(bipy)(phen)_2](NO_3)_2$ . Однако, при увеличении концентрации азотной кислоты более 1 моль/л органические комплексы Fe(II) и Cu(II), в состав которых входит *bipy*, вследствие его большей склонности к окислению, не образуют с  $TcO_4^-$  малорастворимые соединения. Наиболее устойчивыми к окислению оказались о-фенантролиновые комплексы Fe(II) и Cu(II) ( $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$  и  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ ). В связи с этим именно эти комплексы в дальнейшем использовались для осаждения  $TcO_4^-$  из азотнокислых растворов.

Увеличение количества осадителя ( $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$  и  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ ) при осаждении  $TcO_4^-$  из азотнокислых растворов (мольное соотношение комплекс/Тс с 1/2 увеличилось до 1,5/1), позволило получить малорастворимые пертехнетаты о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), соответствующие максимальной полноте осаждения Тс  $95 \pm 3 \%$  при использовании  $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$  и  $98 \pm 2 \%$  в случае  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$  (рисунки 2 и 3).

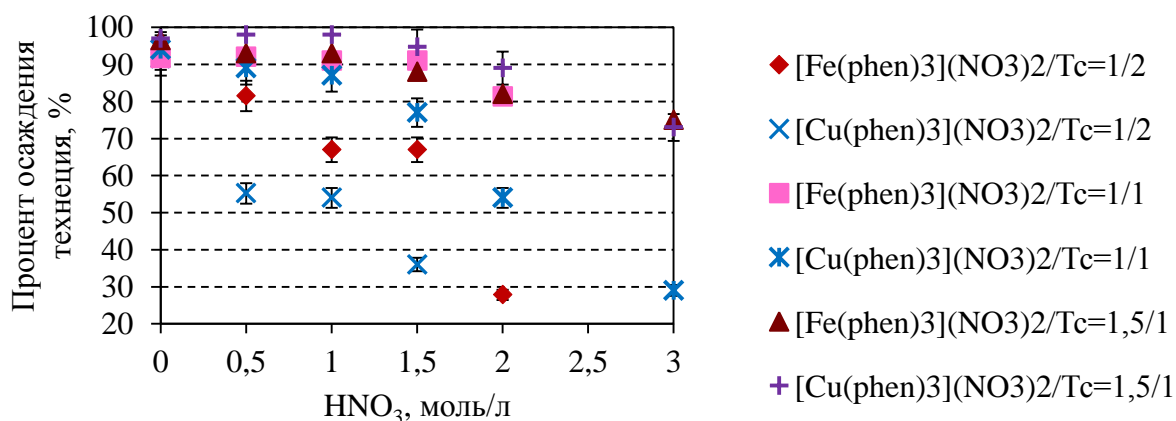


Рисунок 2 – Полнота осаждения  $TcO_4^-$  растворами  $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$  и  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$  из раствора, содержащего 1 г/л Тс, в зависимости от концентрации азотной кислоты. Осаждение проводилось при мольных соотношениях комплекс/Тс равных 1/2, 1/1, 1,5/1.

Температура растворов 20 °С .

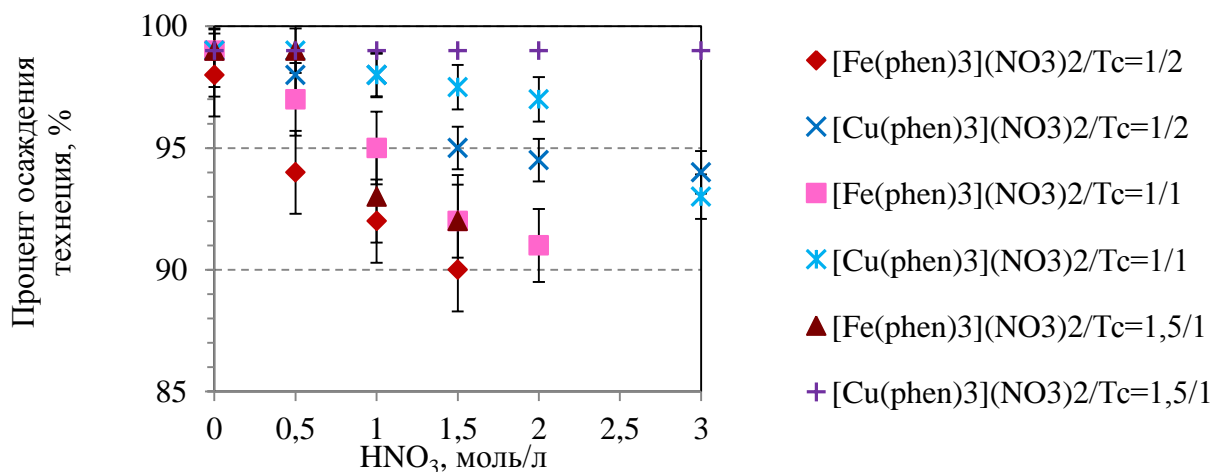


Рисунок 3 – Полнота осаждения  $TcO_4^-$  растворами  $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$  и  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$  из раствора, содержащего 0,5 г/л технеция, в зависимости от концентрации азотной кислоты. Осаждение проводилось при мольных соотношениях комплекс/Тс равных 1/2, 1/1, 1,5/1.

Температура растворов 20 °С.

Использование в качестве осадителя  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$  приводит к образованию пертехнетатов о-фенантролинового комплекса Cu(II) в растворах с концентрацией азотной кислоты 3 моль/л. Концентрация пертехнетат-иона в азотнокислом растворе, при которой происходит образование малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), должна составлять не менее 0,5 г/л.

В процессе осаждения  $TcO_4^-$  раствором  $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$  (азотнокислый ферроин) наблюдалось окисление Fe(II), входящего в состав азотнокислого ферроина, до Fe(III) и как следствие отсутствие образования малорастворимых пертехнетатов о-фенантролинового комплекса Fe(II).

Следует отметить, что полнота осаждения Тс из азотнокислых растворов при использовании в качестве осадителей  $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$  и  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$  в сравнении с применяемым для аналогичных целей тетрапропиламмонием ( $Pr_4N^+$ ) на 10 % выше.

### Глава 5 Изучение состава и структуры образующихся соединений

Впервые полученные в процессе осаждения малорастворимые пертехнетаты о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) изучались методом элементного анализа и ИК спектроскопии.

ИК спектры малорастворимых соединений, полученных в разных условиях (мольное соотношение комплекс/Тс при осаждении, температура растворов, концентрация азотной кислоты в растворе), но с применением одного осадителя, различались только интенсивностью полос. На рисунке 4 в качестве примера представлены ИК спектры соединений, полученных осаждением  $TcO_4^-$  водными растворами  $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$  и  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$  из раствора азотной кислоты 1 моль/л.



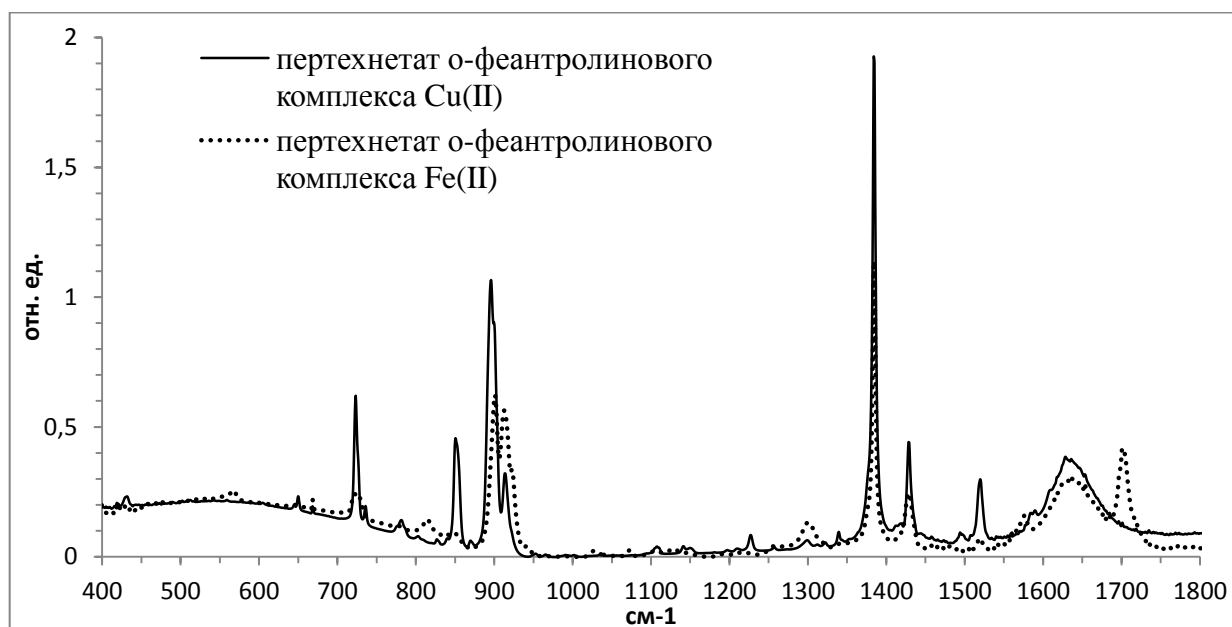


Рисунок 4 – ИК спектры соединений пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), полученных осаждением  $TcO_4^-$  водными растворами  $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$  и  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$  из 1 моль/л раствора азотной кислоты. Мольное соотношение осадитель/Tc равно 1/2.

Методом ИК спектроскопии установлено, что в составе всех соединений присутствуют  $TcO_4^-$  ( $904\text{ см}^{-1}$ ),  $NO_3^-$  ( $1385\text{ см}^{-1}$ ), связанный о-фенантролин ( $725, 810, 845, 850, 1420, 1425, 1430, 1520, 1525\text{ см}^{-1}$ ), кристаллизационная вода ( $430, 651, 1575, 1585\text{ см}^{-1}$ ). На ИК спектрах соединений, полученных осаждением  $TcO_4^-$  из азотнокислых растворов азотнокислым ферроином, в области  $1702\text{ см}^{-1}$  присутствует полоса, относящаяся к координированной NO группе.

Для всех соединений, полученных осаждением  $TcO_4^-$  растворами  $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$  и  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$  определены мольные соотношения металл/Tc в осадке (таблица 2).

Таблица 2 – Мольные соотношения Me/Tc в осадках. Температура раствора осадителя и исходного раствора 20-25 °С. I– $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ , II– $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$

Осадитель	мольное соотношение Me/Tc при осаждении	HNO <sub>3</sub> в исходном растворе, моль/л					
		0	0,5	1	1,5	2	3
I	1/2	0,5±0,02	0,5±0,02	0,6±0,03	0,5±0,02	-	-
	1/1	0,5±0,02	0,6±0,03	0,7±0,03	0,5±0,02	0,5±0,02	-
	1,5/1	0,6±0,03	1,3±0,07	1,2±0,06	1,0±0,06	0,7±0,04	0,7±0,04
II	1/2	0,5±0,02	0,5±0,02	0,5±0,03	0,5±0,30	0,6±0,03	0,5±0,02
	1/1	0,6±0,03	0,6±0,04	0,7±0,04	0,8±0,04	0,7±0,04	0,5±0,02
	1,5/1	0,6±0,03	1,5±0,07	1,3±0,06	1,1±0,06	0,7±0,04	0,8±0,04

Изменение мольного соотношения Me/Tc в осадке при изменении условий осаждения (кислотность раствора, мольное соотношение комплекс/Tc при осаждении) свидетельствует об образовании соединений переменного состава.

Строение нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) исследовалось методом мессбауэровской спектроскопии (рисунок 5, таблица 3).

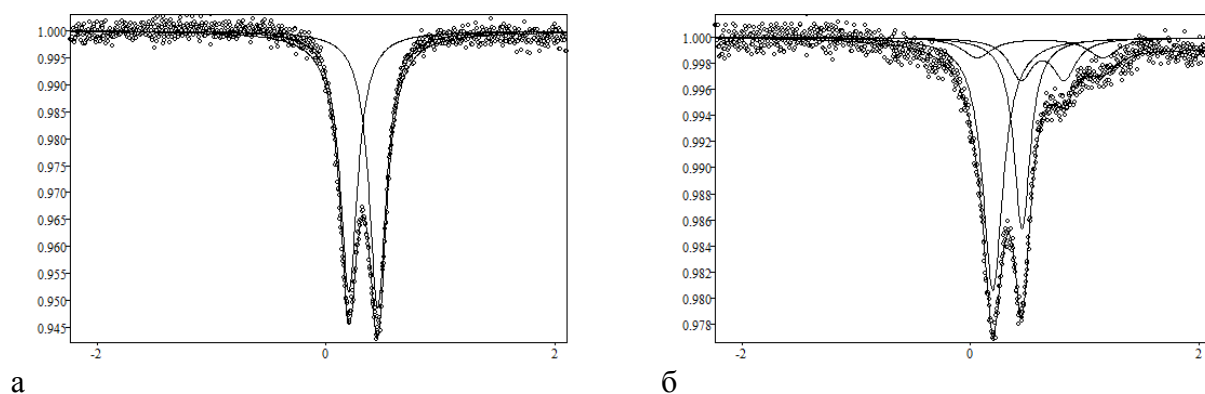


Рисунок 5 – Спектры ядерного гамма-резонанса: а-  $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$ , б- нитрозилсодержащий пертехнетат о-фенантролинового комплекса Fe(II).

Таблица 3 – Параметры мессбауэровских спектров азотнокислого ферроина  $[\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$  и нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II)

Химическая формула	Форма 1				Форма 2				Форма 3			
	И.С., мм/с	К.Р., мм/с	Г, мм/с	S, %	И.С., мм/с	К.Р., мм/с	Г, мм/с	S, %	И.С., мм/с	К.Р., мм/с	Г, мм/с	S, %
$[\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$	0,32	0,25 (0,94)	0,19	100								
нитрозилсодержащий пертехнетат о-фенантролинового комплекса Fe(II)	0,32	0,26 (1,32)	0,19	73	0,63	0,38	0,25	16	0,61	1,10	0,31	11

И.С. – изомерный сдвиг (относительно  $\alpha\text{-Fe}$ ); К.Р. – квадрупольное расщепление (в скобках приведен параметр асимметрии); Г - ширина экспериментальной линии; S - доли соответствующих линий в экспериментальном спектре. Погрешности определения И.С., К.Р., Г -  $\pm 0.02$  мм/с, S -  $\pm 3\%$ .

Сравнение мессбауэровских спектров азотнокислого ферроина и нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) показало, что спектр  $[\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$  (рисунок 5а) представляет собой ассиметричный дублет. Одинаковые величины изомерных сдвигов, квадрупольного расщепления и ширин линий, характерные для обоих спектров, указывают на «идентичность» локального окружение атомов  $\text{Fe}^{2+}$ , входящего в состав комплексов (таблица 3).

На ИК спектре нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенатролинового комплекса Fe(II) помимо асимметричной линии квадрупольного дублета присутствуют еще 2 компонента (рисунок 5б). Наличие нескольких компонент в экспериментальном спектре указывает на наличие в составе соединения трех типов атомов железа с различным локальным окружением. Основной дублет (И.С. составляет 0,32 мм/с) отвечает о-фенатролиновому комплексу Fe(II). Изомерные сдвиги двух остальных дублетов не типичны для металлорганических комплексов железа. Если предположить, что связи железа с ближним окружением в этих случаях носят не ковалентный, а скорее ионный характер, то дублет с большим квадрупольным расщеплением отвечает Fe(II), а с меньшим – Fe(III).

Присутствие атомов технеция (скорее всего, во второй координационной сфере) все-таки сказывается, так как при одной и той же поверхностной плотности железа в измеряемых образцах величина эффекта резонансной флюоресценции падает почти в 2 раза, по сравнению со стандартным  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ .

Временные (в течение трех недель) измерения нитрозилсодержащего о-фенатролинового комплекса Fe(II) показали очень малые трансформации (изменение соотношения площадей различных линий) структуры мессбауэровского спектра, которые не позволяют сделать какие-либо выводы о химической или радиационной устойчивости данного соединения. Исследования осадка методом рентгеноструктурного анализа, позволили лишь сказать, что данный осадок имеет неопределенную слоистую структуру. Так как данное соединение было получено впервые и обладает сложной пространственной структурой, определить параметры его элементарной ячейки оказалось невозможным.

На основе полученных данных предполагаемой формулой, описывающей образующиеся соединения при осаждении пертехнетат-иона азотнокислым ферроином, является  $[\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{phen})_3]_m(\text{NO})_y(\text{TcO}_4)_k(\text{NO}_3)_{2-k} \cdot m\text{phen} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Для изучения состава пертехнетата о-фенатролинового комплекса Cu(II) использовался метод элементного анализа (таблица 4). Предварительно проводилось перетиранье осадка для усреднения его состава.

Таблица 4 – Данные элементного анализа для пертехнетат о-фенатролинового комплекса Cu(II)

Элементы	Получено, %	Рассчитано, %	Рассчитанная формула осадка
Cu	4,80	5,00	$[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{TcO}_4)_{1,7}(\text{NO}_3)_{0,3} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Tc	14,80	15,00	
H	37,42	36,26	
C	8,72	8,58	
N	3,10	2,96	

Данные ИК спектроскопии и элементного анализа показали, что в процессе осаждения  $\text{TcO}_4^-$  раствором  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  образуется осадок, соответствующий формуле  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{TcO}_4)_y(\text{NO}_3)_{2-y} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{HNO}_3$ .

Общей формулой описывающей соединения, образующиеся при осаждении  $\text{TcO}_4^-$  водными растворами  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  из азотнокислых растворов является  $[\text{Me}(\text{phen})_{3-x}(\text{L})_x](\text{TcO}_4)_y(\text{NO}_3)_{2-y} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{HNO}_3$ , где L может быть или phen, или NO. Данная формула не исключает возможности присутствия в составе осадка нескольких соединений переменного состава.

## Глава 6. Изучение состава и свойств сплавов, полученных на основе пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II).

Для получения металл-технециевых сплавов были выбраны малорастворимые пертехнетаты о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), образовавшиеся при осаждении Tc из азотнокислых растворов. При использовании в качестве осадителя  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  полнота осаждения Tc составляла  $95 \pm 3 \%$ , а в случае применения  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  -  $98 \pm 2 \%$ .

Для изучения процессов, протекающих при прокаливании выбранных осадков, использовали термогравиметрический анализ (рисунок 6, 7).

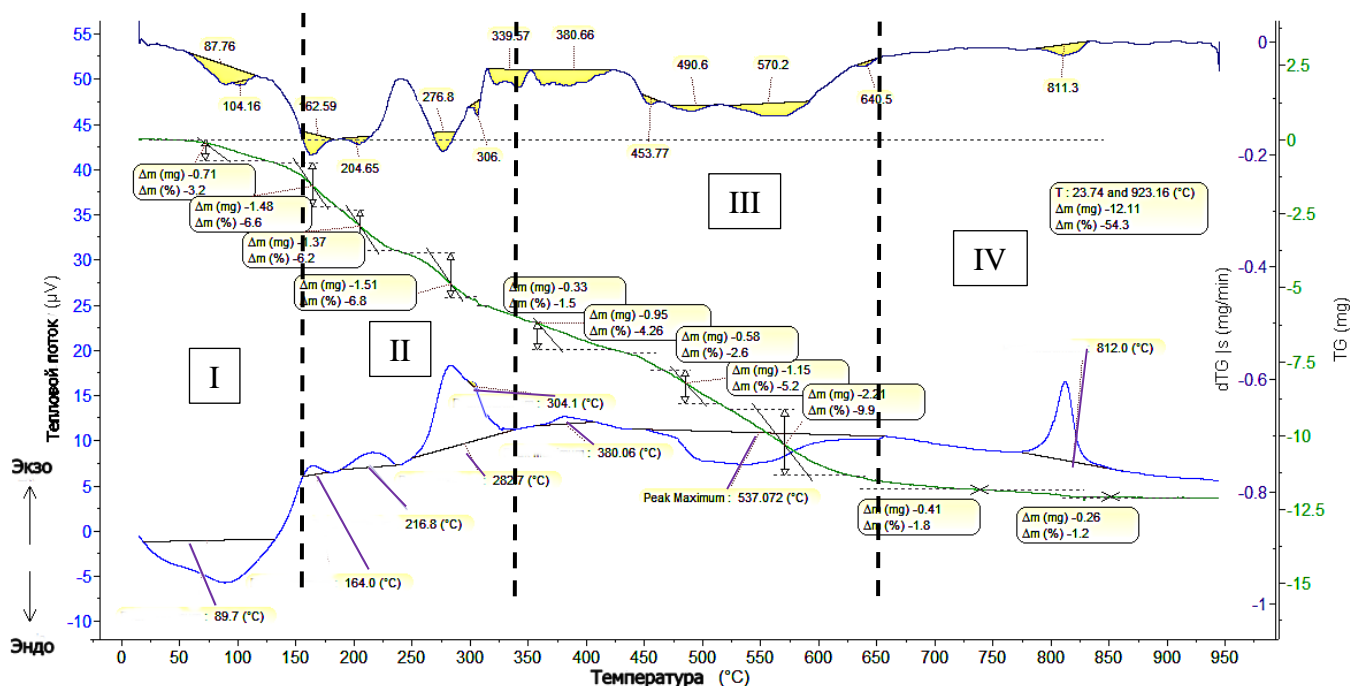
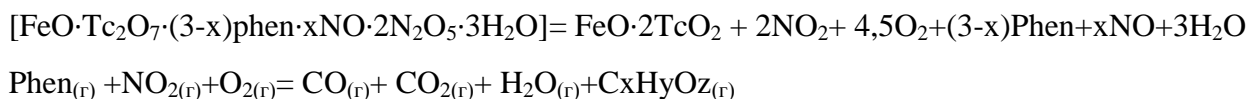


Рисунок 6 – Дериватограмма нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) (Ar, 950 °C). Условия осаждения, в которых получено соединение: концентрация  $\text{HNO}_3$  в исходном растворе 1 моль/л, концентрация Tc 1 г/л, осадитель  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ , мольное соотношение комплекс/Tc равно 1/1, температура растворов 20 – 25 °C. Мольное соотношение металлов Fe/Tc в соединении, полученном в указанных выше условиях составляет  $0,70 \pm 0,03$ .

Разложение нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) протекает в четыре стадии (рисунок 6). На первой стадии при температуре от 0 до 135 °С на дифференциальной термоаналитической кривой наблюдается эндотермический эффект с потерей массы осадка в 3 %, соответствующей удалению молекулярной и кристаллической воды из состава осадка. Вторая стадия протекает в диапазоне температур 150-330 °С и сопровождается тремя экзотермическими эффектами: 1 – 150 – 175 °С, 2 – 195 – 245 °С, 3 - 255 – 330 °С.



При температурах 450 – 650 °С (III стадия) опять наблюдается эндотермический эффект, сопровождающийся полимеризацией оставшегося о-фенантролина и его продуктов окисления  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  с последующим их разложением (обугливанием) (А.С. Алиханян, 2007). Последняя стадия (VI стадия) протекает при температурах от 775 °С до 850 °С с интенсивным выделением тепла. При этой температуре происходит образование сплавов или соединений, содержащих технеций.

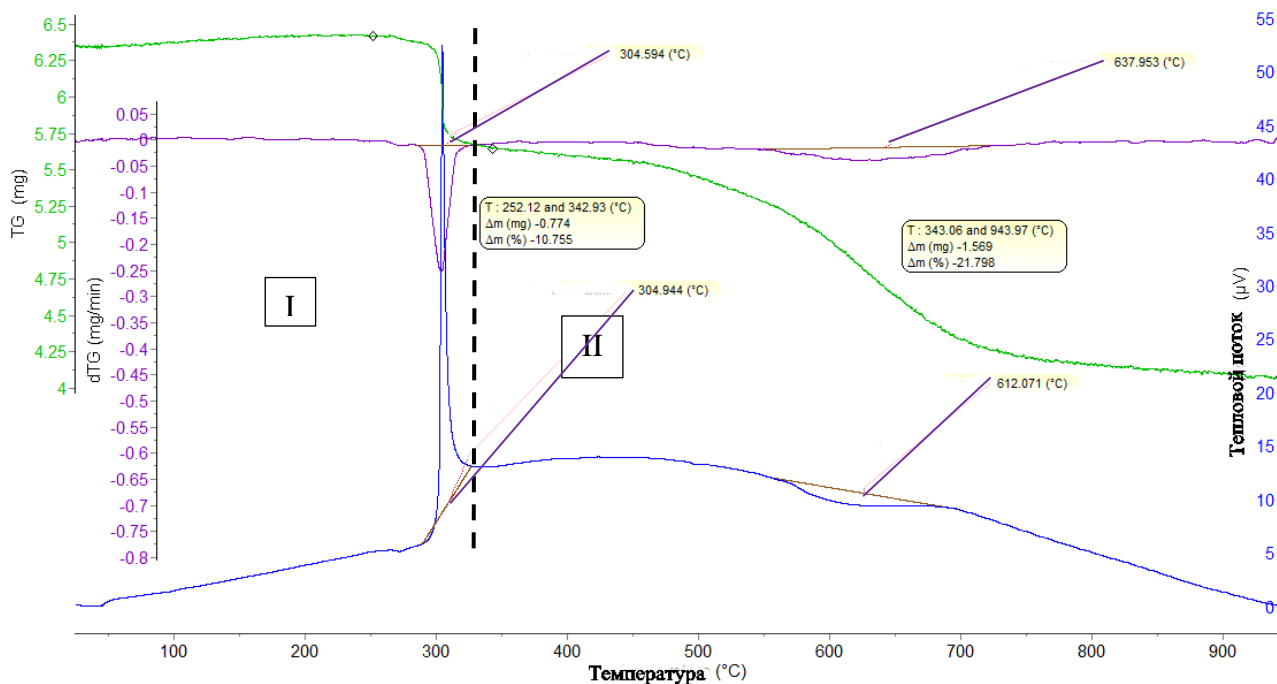


Рисунок 7 – Дериватограмма пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II) (Ag, 950 °С). Условия осаждения, в которых получено соединение: концентрация  $\text{HNO}_3$  в исходном растворе 1 моль/л, концентрация Tc 1 г/л, осадитель  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ , мольное соотношение комплекс/Тс равно 1/1, температура исходного раствора 20 – 25 °С и раствора осадителя 45 – 50 °С.

Мольное соотношение металлов Cu/Tc в осадке составляет  $0,60 \pm 0,03$  (образец 2).

В отличие от нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) разложение пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II) протекает всего в две стадии. В температурном диапазоне 275 – 325 °С наблюдается значительный экзотермический эффект (I стадия), обусловленный совместным отщеплением о-фенантролина и нитрат-иона, присутствие

которого в газовой фазе приводит к окислению части фенантролина в парах, после чего идет медленная карбонизация образца (III стадия).

Прокаливание пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) с целью получения на их основе металл-технециевых сплавов проводилось в атмосфере водорода при температуре 1000 °С в течение 1 часа.

При прокаливании пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II) было установлено, что в качестве конечного продукта образуются металлические Tc, и Cu и C (рисунок 8).

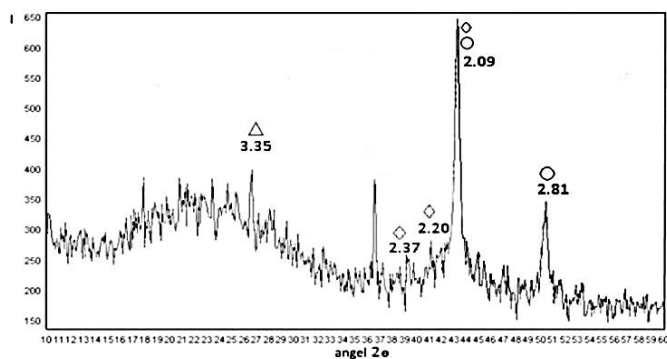


Рисунок 8 – Дифрактограмма пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II), после прокаливания.  $\diamond$ Tc – #17-111,  $\circ$ Cu – #4-836,  $\Delta$ C – #12-212.

В связи с этим, в дальнейшем, для получения матриц на основе пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II), к нему до стадии прокаливания добавляли оксид олова(IV).

Оксид олова(IV) был выбран в качестве добавки вследствие того, что достаточно легко восстанавливается водородом и (олово) образует сплавы с медью. Так же олово является умеренным восстановителем и, следовательно, для него ожидаема низкая скорость коррозии в воде. Среди легкоплавких металлов, оксиды которых восстанавливаются водородом, у олова наибольшая разность температур плавления и кипения, при этом величина давления паров при температуре восстановления у олова в отличие от цинка, свинца и других металлов, небольшая. Следовательно, при прокаливании сплавов включающих олово, улетучивания последнего не будет.

Введенная добавка позволила получить сплав на основе медно-технециевого осадка, содержащий Cu, Tc и Sn.

На основе нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) помимо сплава Fe-Tc, с целью увеличения устойчивости сплава к выщелачиванию технеция, также были получены сплавы с добавлением олова.

В тех случаях, когда были получены сплавы, в составе которых присутствовало олово, к пертехнетатам о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) оксид олова(IV) добавлялся до стадии прокаливания.

Все полученные сплавы с добавлением оксида олова(IV) и без приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Сплавы, полученные на основе выбранных осадков

Обозначение сплавов	Условия получения сплавов	
	Комплекс, использованный для осаждения пертехнетат-иона	m(осадок)/m(SnO <sub>2</sub> )
<b>Fe-Tc</b>	[Fe(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> )	без добавления олова
<b>Fe-Tc/Sn(1)</b>		1/1
<b>Fe-Tc/Sn(2)</b>		1/3
<b>Cu-Tc/Sn(1)</b>	[Cu(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1/1
<b>Cu-Tc/Sn(2)</b>		1/3

Исследования сплавов Fe-Tc, Fe-Tc/Sn(1), Fe-Tc/Sn(2) методом мессбауэровской спектроскопии <sup>57</sup>Fe (рисунок 9, таблица 7) показало, что сплав Fe-Tc представляет собой фазу Fe<sub>x</sub>Tc<sub>y</sub>. Атомы Fe прочно закреплены в решетке кристалла и для них характерен один тип локального окружения. Изомерный сдвиг "моно-формы" железа (-0.11 мм/с относительно альфа-Fe) характерен для области зарядовых состояний Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>4+</sup>.

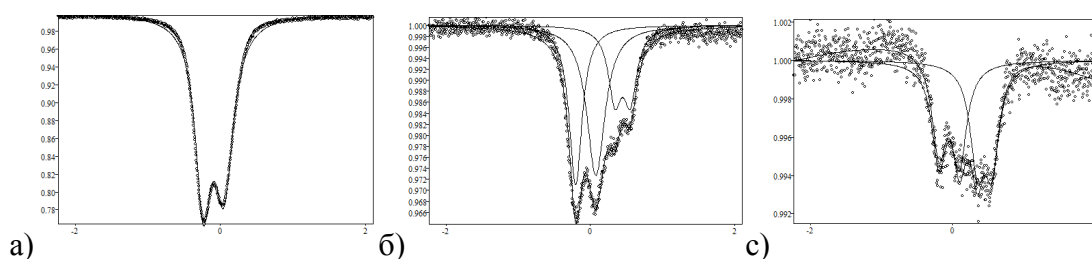


Рисунок 9 – Мессбауэровские спектры сплавов: а) Fe-Tc, б) Fe-Tc/Sn(1), в) Fe-Tc/Sn(2)

Таблица 7 – Параметры мессбауэровских спектров железо-технециевых сплавов

	m(FeTc)/m(SnO <sub>2</sub> )	Doublets				
		№	Γ(мм/с)	И.С.(мм/с)	К.П.(мм/с)	S%
Fe-Tc	-	1	0,283+/-0,000	-0,094+/-0,000	0,286+/-0,000	100,00
Fe-Tc/Sn(1)	1/1	1	0,249+/-0,002	-0,062+/-0,001	0,278+/-0,001	70,31
		2	0,221+/-0,004	0,440+/-0,001	0,217+/-0,002	29,69
Fe-Tc/Sn(2)	1/3	1	0,244+/-0,009	-0,049+/-0,004	0,287+/-0,005	49,78
		2	0,244+/-0,010	0,449+/-0,004	0,205+/-0,005	50,22

И.С. – изомерный сдвиг (относительно α-Fe); К.П. – квадрупольное расщепление; Γ - ширина экспериментальной линии; S - доли соответствующих линий в экспериментальном спектре. Погрешности определения И.С., К.П., Γ - ±0.02 мм/с, S - ±3 %.

В сплавах Fe-Tc/Sn(1) и Fe-Tc/Sn(2) основная компонента такая же, как и в спектре двойной системы (Fe-Tc), и представляет собой соединение Fe<sub>x</sub>Tc<sub>y</sub>. Также в составе сплава присутствует еще одна фаза, содержащая трехвалентное железо - тройное соединение (Fe-Tc-Sn). Также в сплаве Fe-Tc/Sn(2) обнаружено железо (немагнитное). Однако, величина эффекта около 1 %.

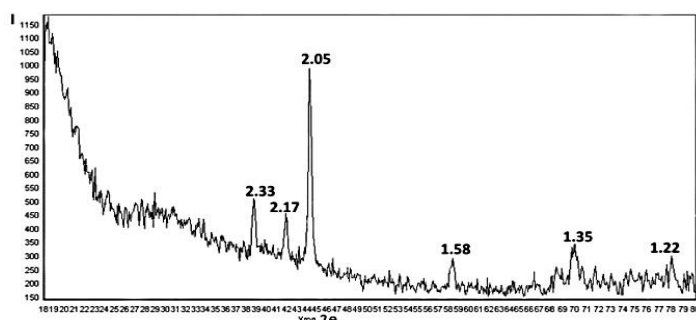


Рисунок 10 – Дифрактограмма образца Fe-Tc. Tc<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub> (структура Tc– #17-111, симметрия – гексагональная, пр.гр.Р63/ммс).

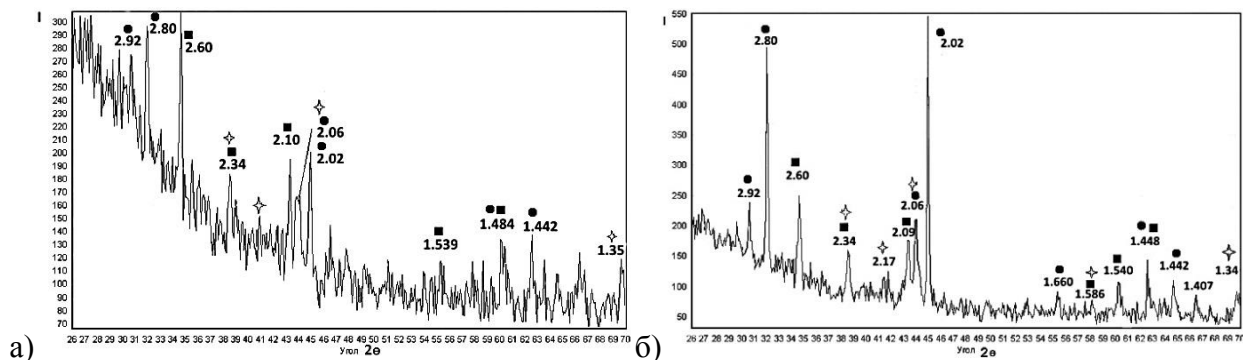


Рисунок 11 – Дифрактограммы образцов: а) Fe-Tc/Sn(1); б) Fe-Tc/Sn(2). ● Sn – #4-673, ■ (Tc,Fe)Sn<sub>2</sub> (структура MnSn<sub>2</sub> – #4-738, симметрия – тетрагональная, гр. I4/mcm, a≈6.65Å, c≈5.43Å), † Tc<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub> (структура Tc – #17-111, симметрия – гексагональная, пр.гр. P63/mmc).

Данные рентгенофазового анализа показали в образце Fe-Tc наличие одной фазы Tc<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub> (рисунок 10). В образцах Fe-Tc-Sn(1) и Fe-Tc-Sn(2) было обнаружено наличие свободного олова, железо-технециевой фазы Tc<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>, а также фазы (Tc,Fe)<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> со структурой аналогичной структуре соединения MnSn<sub>2</sub> (рисунок 11).

По данным рентгенофлуоресцентного микрозондового анализа был рассчитан состав фаз Tc<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub> и (Tc,Fe)<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> (таблица 8), которые представляют собой соединения состава FeTc<sub>1,9</sub> и FeTcSn<sub>1,9</sub>, соответственно.

Таблица 8 – Весовые проценты содержания металлов в сплавах, полученные методом рентгенофлуоресцентного микрозондового анализа

сплавы	Fe-Tc		Fe-Tc/Sn(1)			Fe-Tc/Sn(2)		
	вес. %							
№ измерения	Fe	Tc	Fe	Tc	Sn	Fe	Tc	Sn
1	22,98	76,61	1,53	0,91	97,32	0,95	1,91	95,53
2	24,1	75,58	12,52	29,01	57,2	0,72	1,45	96,44
3	22,3	77,39	3,27	6,16	89,87	-	-	-
4	-	-	16,39	24,64	55,8	-	-	-

Таким образом, образец Fe-Tc представляет собой сплав железа с технецием состава FeTc<sub>1,9</sub> с гексагональной симметрией и принадлежащей пространственной группе P63/mmc. Эта фаза также встречается в образцах Fe-Tc/Sn(1) и Fe-Tc/Sn(2). Также в этих образцах присутствует металлическое олово и фаза состава FeTcSn<sub>1,9</sub>. Данное соединение обладает тетрагональной симметрией, принадлежит пространственной группе I4/mcm, с параметрами решетки a≈6.65 Å, c≈5.43 Å.

Чистые сплавы железа с технецием (содержание Tc 10%, 50%, 90%) были получены и описаны в работе американских ученых (Д. Кольман и др. (2011)), однако фазовый состав полученных сплавов приведен не был. Совместно с К. Тайлером ими был изучен механизм коррозии Fe-Tc сплавов в процессе моделирования металлической решетки сплава Fe-Tc методом Монте-Карло, причем в работе рассматривался, как вариант образования объёмно-центрированной, так и гекса-



гональной решетки. При этом ими было установлено, что гексагональная решетка является более устойчивой к коррозии, что делает сплав, полученный при прокаливании нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) в восстановительной атмосфере, содержащий до 90 % технеция, представляющий собой соединение  $FeTc_{1,9}$  с гексагональной решеткой, перспективным для локализации технеция на длительный период.

Фазовый состав сплавов полученных на основе пертехнетат о-фенантролинового комплекса Cu(II) с добавлением оксида олова в массовом соотношении  $m(\text{осадок})/m(\text{SnO}_2)$  равном 1/1 (образца Cu-Tc-Sn(1)) и 1/3 (образца Cu-Tc-Sn(2)) исследовались методом рентгенофазового анализа (рисунок 12).

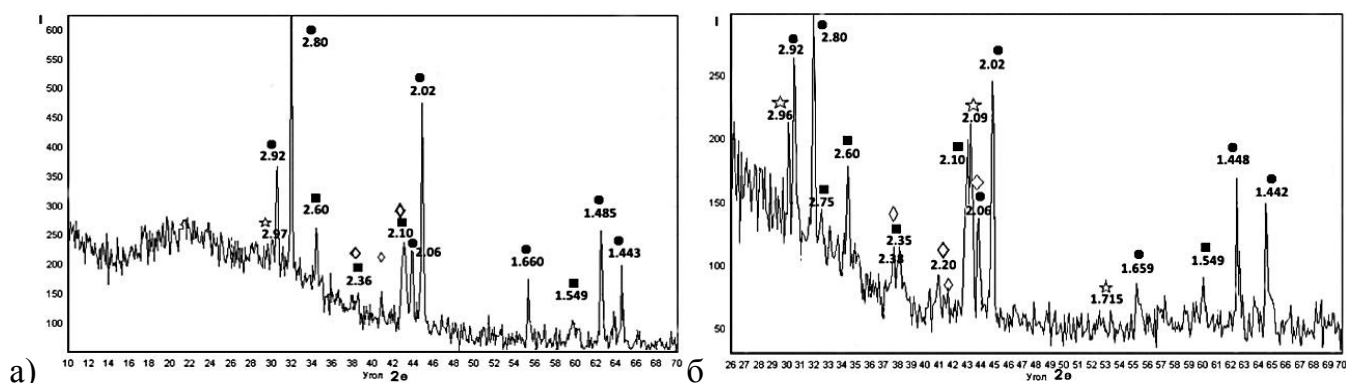


Рисунок 12 – Дифрактограмма образцов: а) Cu-Tc-Sn(1); б) Cu-Tc-Sn(2). ●Sn – #4-673, ■TcSn<sub>2</sub> (структура MnSn<sub>2</sub> – #4-738, симметрия – тетрагональная, пр.гр. I4/mcm,  $a \approx 6.65 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 5.43 \text{ \AA}$ ), ◇ Tc – #17-111, ☆ Cu<sub>6,26</sub>Sn<sub>5</sub> – #47-1575

В составе сплавов помимо восстановленных металлов Tc и Cu, присутствует фаза состава Cu<sub>6,26</sub>Sn<sub>5</sub> и фаза схожая по структуре с MnSn<sub>2</sub>, присутствующая и в ранее изученных Fe-Tc-Sn сплавах. Вследствие неспособности технеция образовывать сплавы с медью и наличия в составе матрицы отдельной фазы меди с оловом, данная фаза представляет собой фазу состава TcSn<sub>2</sub>.

Устойчивость полученных сплавов, а также влияние фазового состава на них, исследовалась методом длительного выщелачивания (ГОСТ Р 52126-2003) (рисунок 13 и 14). На рисунках 13 и 14 для сравнения приведена скорость выщелачивания, характерная для металлического технеция и уровень вмешательства (УВ) для Tc-99 установленный для питьевой воды (ОСПОРБ – 99/2009).

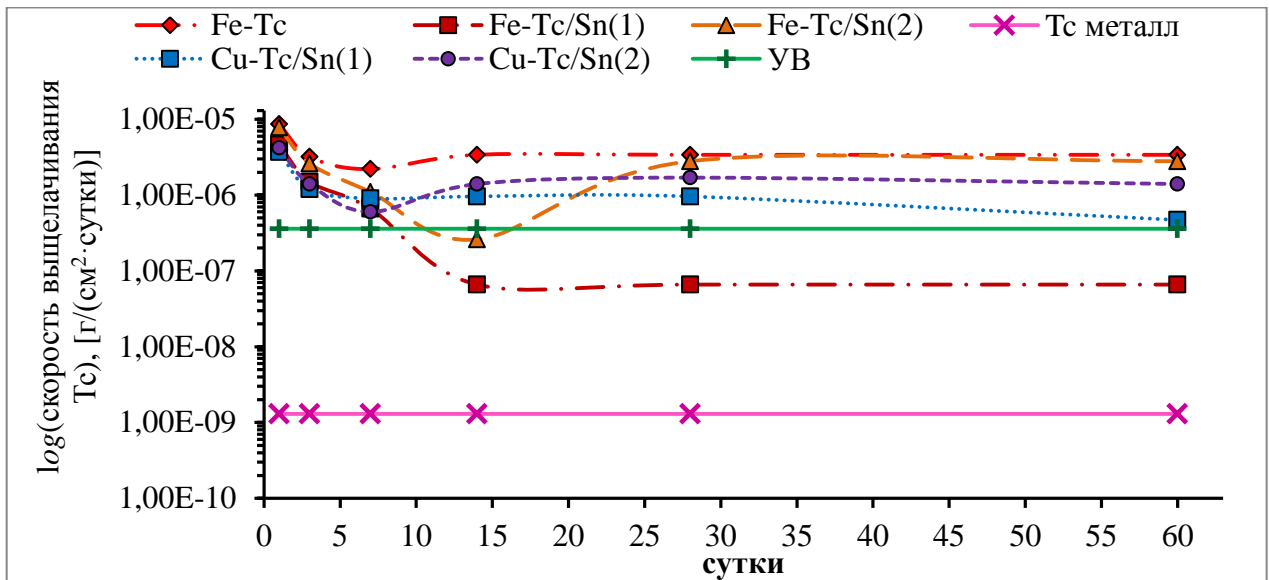


Рисунок 13 – Скорости выщелачивания технеция из сплавов, полученных на основе технецийсодержащих осадков, при выдерживании их в дистиллированной воде (20 – 25 °С)

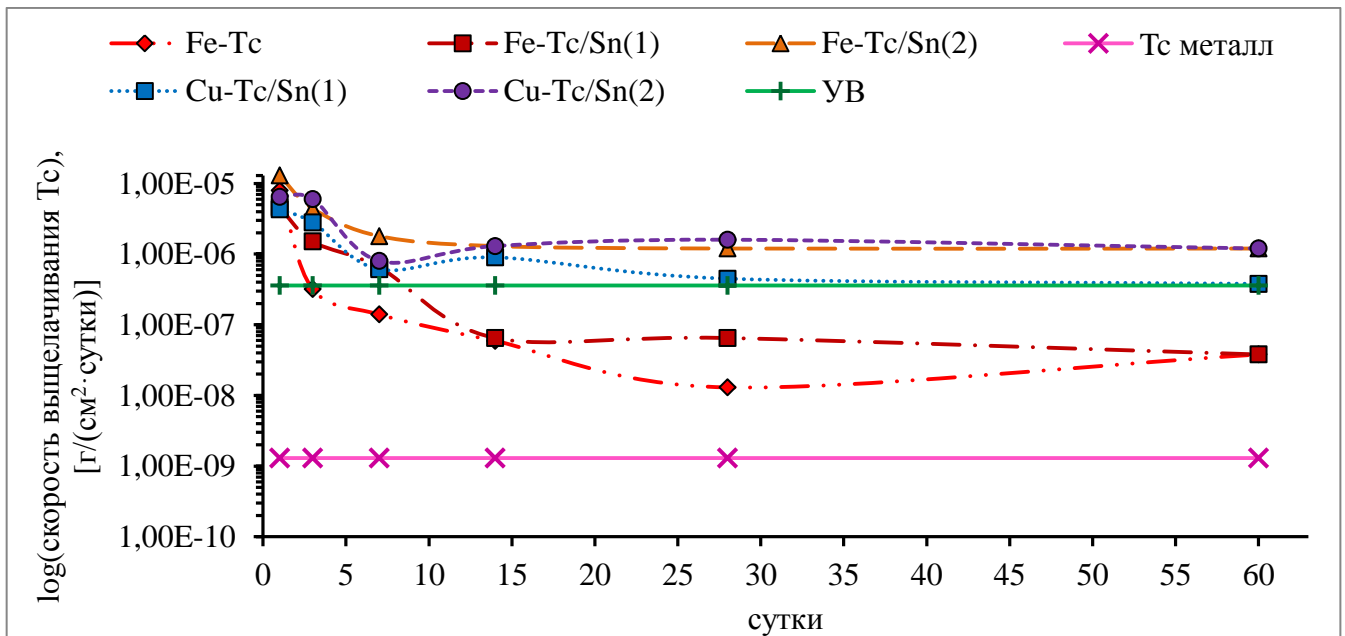


Рисунок 14 – Скорости выщелачивания Tc из сплавов, полученных на основе технецийсодержащих осадков, при выдерживании их в обескислороженной дистиллированной воде (20 – 25 °С)

Наименьшая скорость выщелачивания  $6,6 \cdot 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), при выдерживании в дистиллированной воде в течение 14 суток и более характерна для сплава Fe-Tc/Sn(1), в состав которого входит металлическое олово, а также железосодержащие сплавы, состоящие на 70 % из FeTc<sub>1,9</sub> и на 30% из FeTcSn<sub>1,9</sub>. Данная скорость выщелачивания ниже чем у TcO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ( $10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут)), сплавов на основе нержавеющей стали Zr-8SS и SS-15Zr ( $2,3 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут)), эpsilon металла (ε-металл) ( $4 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сутки)), представляющего собой сплав Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, образующийся на стадии растворения ОЯТ. При этом после 14 суток вода, в которой находится сплав Fe-Tc/Sn(1), может все еще считаться питьевой, так как количество выщелачиваемого технеция ниже УВ установленного для технеция в ОСПОРБ – 99/2010. Для сплава Fe-Tc/Sn(2), в котором содержание

трехкомпонентной фазы  $\text{FeTcSn}_{1,9}$  достигает 50 % от присутствующих в нем железо-технециевых соединений, скорость выщелачивания технеция увеличивается и составляет уже  $2,8 \cdot 10^6$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Полное отсутствие трехкомпонентной фазы, как в случае образца Fe-Tc, также негативно сказывается на устойчивости сплава. Отсутствие кислорода в воде приводит к значительному понижению скоростей выщелачивания для всех сплавов и после выдержки в растворе в течение 14 суток и более лежит в диапазоне от  $1,2 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) до  $3,8 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Однако во всех случаях скорость выщелачивания технеция из полученных сплавов выше, чем у металлического технеция ( $1,3 \cdot 10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сут)).

В соответствии с требованиями ОСПОРБ – 99/2010 вода, после выщелачивания технеция из исследуемых сплавов, считается технической и требует дополнительных мероприятий по ее очистке. Исключение составляет сплав Fe-Tc/Sn(1), так как по истечению 14 дней количество выщелачиваемого из сплава технеция не превышает установленного УВ и вода может считаться питьевой.

### **Выводы**

1. Показано, что возможно осаждение до 98 % технеция с помощью о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) из растворов с концентрацией азотной кислоты до 2 моль/л и до 3 моль/л, соответственно, с образованием малорастворимых пертехнетатов. Концентрация технеция в растворе должна быть не менее 0,5 г/л;
2. Выявлено, что в процессе осаждения технеция из азотнокислых растворов о-фенантролиновыми комплексами железа(II) и меди(II) образуются малорастворимые соединения переменного состава с общей формулой  $[\text{Me}(\text{phen})_{3-x}(\text{L})_x](\text{TcO}_4)_y(\text{NO}_3)_{2-y} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{HNO}_3$ , где L-phen или NO, и мольным соотношением переходный металл/Tc меняющимся от  $0,5 \pm 0,02$  до  $1,5 \pm 0,07$ .
3. Показано, что процесс термического разложения пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) протекает в четыре стадии и сопровождается отщеплением нитрат иона и частичным горением о-фенантролина в атмосфере, образовавшихся окислов азота, полимеризацией оставшегося о-фенантролина и его продуктов окисления  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  завершающейся их разложением (обугливанием) с образованием Fe- Tc сплава. Термическое разложение пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Cu(II) идет в две стадии, в процессе которых происходит отщепление и горение части о-фенантролина в нитратной среде и карбонизация соединения, с образованием  $\text{Cu}_2\text{O}$ , C, металлических Tc и Cu;
4. Показано, что прокаливание пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) с предварительным добавлением оксида олова(IV) до стадии прокаливания позволяет получить монолитные сплавы состава переходный металл-Tc-Sn;

5. Определен фазовый состав сплава Fe-Tc представляющий собой соединение  $\text{FeTc}_{1,9}$ . В составе сплавов, содержащих Fe, Tc, Sn и Cu, Tc, Sn впервые были обнаружены металлические фазы состава  $\text{FeTcSn}_{1,9}$  и  $\text{TcSn}_2$ , соответственно.
6. Установлено, что минимальная скорость выщелачивания технеция из полученных сплавов равная  $6,6 \cdot 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>•сут) достигается через 14 суток и характерна для сплава Fe-Tc/Sn(1) содержащего 30 % масс.  $\text{FeTcSn}_{1,9}$  и 70 % масс.  $\text{FeTc}_{1,9}$ . Показано, что согласно ОСПОРБ – 99/2010, раствор, образующийся при выщелачивании технеция из данного сплава через 14 суток и более, соответствует требованиям, установленным для питьевой воды.

**Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

1. Boytsova T.A., Murzin A.A., Babain V.A., Lumpov A.A., Alekseev I.Ye., Kol'tsova, T.I. 1,10-Phenantroline complex of iron(II) nitrate: the challenging salt for the technetium precipitation from nitric acid solutions // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – 2015 – 304 – 1 – P.273-279.
2. Boytsova T.A., Murzin A.A., Babain V.A., Lumpov A.A., Krarnikov L.V., Kol'tsova T.I. Precipitation of Per technetate Ion From Nitric Acid Solutions Using Complexes of Copper(II) With Heterocyclic N-Donor Ligands // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – 2016 – 307 – 2 – P.1519-1527.
3. Boytsova T.A., Lumpov A.A., Alekseev I.Ye., Babain V.A., Murzin A.A. Influence of precipitation conditions on the composition and structure of Ferriin per technetate complexes // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – 2016 – 309 – 2 – P.709-716.
4. Бойцова Т.А., Мурзин А.А., Бабаин В.А., Шадрин А.Ю. Способ переработки технециевых растворов. Пат. 2513724 Российская Федерация: МПК: G21F9/04. //заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-производственное объединение «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». – № 202138807/04; заявл. 10.09.2012; опубл. 20.04.2014, Бюл. № 11. 8 с.
5. Бойцова Т.А., Мурзин А.А., Бабаин В.А. Осаждение технеция из азотнокислых растворов органическими катионами и комплексами металлов // VII Российской конференции по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012». – Димитровград. – 2012 – С.200.
6. Бойцова Т.А., Мурзин А.А., Бабаин В.А. Осаждение пертехнетат-иона из азотнокислых растворов нитратом о-фенантролинового комплекса железа (II) // Конференция посвященная 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского «Развитие идей В.И. Вернадского в современной российской науке». – Санкт-Петербург. – 2013 – С.254-259.
7. Boytsova T.A., Babain V.A., Murzin A.A. The per technetate-ion precipitation in nitric acid solutions with o-phen complex of iron (II) nitrate // The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry. – Moscow. – 2013 – P.5.

8. Boytsova T.A., Babain V.A., Murzin A.A., Lumpov A.A. 1,10-phenantroline complex of iron(II) nitrate: the challenging salt for the technetium precipitation from nitric acid solutions // 17<sup>th</sup> Radiochemical conference. – Mariánské Lázně, Czech Republic. – 2014– P.305.
9. Boytsova T.A., Babain V.A., Lumpov A.A., Alekseev I.Ye., Murzin A.A. Formation of nitrosyl-containing o-phenantroline complex of iron in presence of  $TcO_4^-$  and  $HNO_3$ // The 8<sup>th</sup> International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization. – La Baule - Pornichet, France. – 2014. – P.403-413
10. Бойцова Т.А., Бабаин В.А., Мурзин А.А., Алексеев И.Е, Кольцова Т.И. Новые перспективные матрицы на основе Fe, Cu, Sn для локализации Tc в металлической форме // VIII Российской конференции по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2015». – Железногорск. – 2015. – С.245.