

АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»

На правах рукописи

**Бойцова Татьяна Александровна**

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

02.00.14-Радиохимия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук,  
Бабаин Василий Александрович

**Санкт-Петербург**

**2016**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
1.1 Поведение технеция в 1-ом экстракционном цикле.....	8
1.2 Способы выделения технеция.....	14
1.2.1 Экстракционные методы выделения.....	14
1.2.1 Ионообменные методы выделения.....	18
1.2.2 Осадительные методы выделения.....	23
1.3 Способы локализации технеция-99 для длительного хранения.....	26
1.3.1 Матрицы для локализации технеция (IV) и технеция(VII).....	26
1.3.1.1 Стекла.....	26
1.3.1.2 Цементы.....	27
1.3.1.3 Оксиды технеция и смешанные оксиды железа и технеция.....	28
1.3.1.4 Слоистые двойные гидроксиды.....	29
1.3.1.5 Матрицы на основе керамики.....	30
1.3.1.6 Фосфорно-вольфрамовые полианионы.....	31
1.3.2 Матрицы включающие технеций в металлической форме.....	32
1.3.2.1 Металлический технеций.....	32
1.3.2.2 Эпсилон-метал.....	32
1.3.2.3 Сплавы на основе нержавеющей стали.....	33
2 МЕТОДИКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ И РЕАГЕНТОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	39
2.1 Методики приготовления растворов и реагентов.....	39
2.2 Методики проведения экспериментов.....	40
3 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛУЧЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ.....	43
3.1 Комплексы железа (II) с о-фенантролином и бипиридиллом.....	43
3.2 Комплексы меди (II) с о-фенантролином и бипиридиллом.....	44
3.3 Растворимость комплексов в воде.....	45
4 ОСАЖДЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ О- ФЕНАНТРОЛИНОВЫМИ, БИПИРИДИЛЬНЫМИ И «СМЕШАНЫМИ» КОМПЛЕКСАМИ ЖЕЛЕЗА(II) И МЕДИ(II).....	46
4.1 Выбор оптимального осадительного агента.....	46
4.2 Влияние количества осадителя на осаждение технеция.....	47
4.3 Влияние температуры растворов на осаждение технеция.....	49

4.4 Влияние среды на осаждение технеция.....	51
4.5 Определение оптимальных условий осаждения технеция о-фенантролиновыми комплексами железа(II) и меди(II).....	52
5 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ.....	55
5.1 Изучение состава осадков при помощи элементного анализа и инфракрасной спектроскопии.....	55
5.2 Изучение состава и структуры пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II).....	64
5.2.1 Влияние присутствия маточного раствора в процессе сушки осадка на образование нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II).....	69
5.2.2 Влияние технеция на образование нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II).....	70
5.2.3 Исследования осадков, содержащих NO методом Мессбауэровской спектроскопии.....	72
5.2.4 Схема формирования нитрозилсодержащего комплекса.....	74
5.2.5 Исследование пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II) методом элементного анализа.....	76
6 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ОСАДКОВ, ОБРАЗОВАВШИХСЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ТЕХНЕЦИЯ О-ФЕНАНТРОЛИНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ЖЕЛЕЗА(II) И МЕДИ(II).....	78
6.1 Термогравометрический анализ пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II).....	78
6.2 Сплавы, полученные на основе технецийсодержащих осадков.....	83
6.3 Железо-технециевые сплавы.....	84
6.4 Медно-технециевые сплавы.....	89
6.5 Изучение устойчивости полученных сплавов методом длительного выщелачивания.....	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	94
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	96
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	98

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы:**

На сегодняшний день основной объем отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) перерабатывается на заводе РТ-1, ПО «Маяк». Однако, в ближайшем времени, на базе Горно-химического комбината будет построен опытно-демонстративный центр (ОДЦ), который также будет позволять перерабатывать 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, присутствующего в облученном топливе и затрудняющего 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 не пригодной 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.

### **Степень разработанности:**

В литературных источниках, представленных в рамках литературного обзора по теме данной диссертации, описаны различные методы выделения технеция из чистых азотнокислых растворов и растворов ОЯТ, а также все возможные варианты его иммобилизации в матрицы, пригодные для длительного хранения. Большая часть методов не пригодна для применения к растворам с высоким содержанием азотной кислоты, а для большинства описанных матриц характерна высокая скорость выщелачивания технеция. Также среди описанных методов выделения технеция нет оптимального и универсального варианта, позволяющего не только полностью выделить технеций из растворов, но и получить технеций в устойчивой металлической форме, не прибегая к сложному аппаратурному оформлению, предварительной подготовке растворов или добавлению дополнительных реагентов, и не приводя при этом к увеличению объема радиоактивных отходов.

### **Цель работы:**

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

### **Задачи работы:**

1. Определение условий осаждения 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, включительно. 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 и 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.

### **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.

**Личный вклад автора** состоит в проведении экспериментальных исследований, обработке, обсуждении и обобщении полученных данных, анализе и оформлении в виде научных публикаций и научных докладов на конференциях. Все расчеты и эксперименты выполнены непосредственно автором.

**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. Димитровград, 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), “17<sup>th</sup> Radiochemical conference” (Marianske Lazně, Czech Republic, 2014), “The 8<sup>th</sup> 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 части и экспериментальной части, состоящей из 6 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 206 наименований.

Диссертация содержит 28 таблиц и 28 рисунков.

## 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Поведение технеция в 1-ом экстракционном цикле

В настоящее время основной задачей современной ядерной энергетики является разработка полностью замкнутого ядерного цикла. Финальной стадией этого цикла является переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). На этом этапе решается проблема обеспечения ядерной энергетики топливом на основе наработанных и рециклированных делящихся материалов.

На данный момент в рамках первого экстракционного цикла переработки ОЯТ, осуществляется выделение целевых компонентов, U и Pu. Однако из-за общей тенденции к увеличению степени выгорания ядерного топлива и, как следствию, образованию большого количества продуктов деления (ПД), извлечение целевых компонентов, с целью дальнейшего их использования в производстве ядерного топлива, необходимо проводить с высокой степенью очистки от гамма и альфа излучающих нуклидов.

В 50-ые годы XX века в США для был разработан PUREX процесс, основанный на экстракционном извлечения урана и плутония с использованием трибутилфосфата (ТБФ) в неполярном разбавителе.

Главным преимуществом использования ТБФ для извлечения урана и плутония является то, что большая часть образующихся ПД им не экстрагируются. Однако такие элементы как Tc, Np, Zr и Ru, несмотря на низкую степень экстрагируемости, в силу своей химической природы, все же существенно затрудняют выделение целевых компонентов (U, Pu) [1].

Для очистки U от Zr и Ru, химическое поведение которых в PUREX процессе хорошо известно, вводят дополнительные операции, позволяющие перевести эти элементы в формы растворимые в растворах с различной концентрацией  $\text{HNO}_3$  [2]. Однако при длительном выдерживании топлива перед переработкой вопрос о целенаправленной очистке целевых компонентов от Zr и Ru практически не стоит.

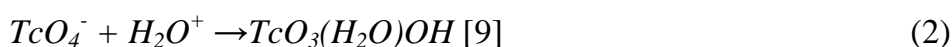
Очистку целевых компонентов от Np в рамках модифицированного PUREX процесса возможно провести следующими способами: 1) вывести Np в рафинат, 2) совместно прореэкстрагировать Np и Pu с последующим их разделением, 3) провести экстракцию нептуния совместно с Pu и U, с последующим отделением его от U и



выведением в отдельный поток (РТ-1 [3]), либо провести очистку U от Np на втором урановом цикле.

В случае с Tc-99 все существенно сложнее. Tc-99 наиболее устойчивый и долгоживущий радиоактивный изотоп среди изотопов технеция. Он образуется в процессе спонтанного деления  $^{238}\text{U}$ , поэтому в природе его практически не существует [4]. Основная масса Tc-99 была получена искусственным путем при испытании ядерного оружия и в реакторах при облучении  $^{235}\text{U}$  тепловыми нейтронами. В течение года, в реакторе ВВЭР-440 нарабатывается примерно около 9,3 кг Tc-99 [5]. При этом к 1994 году в мире насчитывалось около 78 т наработанного Tc-99 [6]. Обширное нейтронное сечение  $^{235}\text{U}$ , способствующее высокому выходу  $^{99}\text{Tc}$  (6 %) при делении и длительный период полураспада наработанного  $^{99}\text{Tc}$  ( $2,1 \cdot 10^5$  лет), делают этот изотоп одним из основных ядерных отходов. Помимо этого технеций также обладает высокой химической активностью, множеством степеней окисления (от +7 до -1) и склонностью к комплексообразованию [7], что существенно затрудняет его выделение, локализацию и очистку от него целевых компонентов при переработке ОЯТ.

В процессе переработки ОЯТ, после стадий рубки и волоксации, на стадии растворения топлива в азотной кислоте технеций окисляется до Tc(VII), причем в раствор он переходит преимущественно в виде пертехнетат-иона [8]. Оставшаяся часть технеция входит в состав комплекса с ядром  $\text{TcO}_3^+$ , получающемся при первичном протонировании иона  $\text{TcO}_4^-$ , которое приводит к образованию в растворе  $\text{HTcO}_4$ , или при вторичном протонировании ( $\text{TcO}_3(\text{H}_2\text{O})^+$  иона  $\text{TcO}_4^-$  [9].



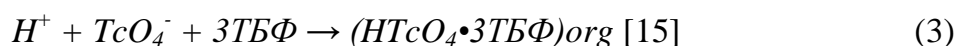
Остальная часть  $^{99}\text{Tc}$  выпадает вместе с молибденом, цирконием, родием, рутением, палладием, частью плутония и т.д. в виде малорастворимого осадка [10, 11]. В составе осадка технеций находится в виде металла и составляет по отношению к исходному содержанию в топливе 2,5 % [12]. С ростом выгорания растворяемого ОЯТ содержание технеция в нерастворимом осадке падает с 5 масс.% до 0,5 масс.%.

Трудности, касающиеся очистки целевых компонентов от технеция, связаны с высокой степенью соэкстракции пертехнетат-иона с ураном(VI) и четырехвалентными металлами [13]. При экстракции технеция системой ТБФ - n-додекан коэффициенты распределения ( $D_{\text{Tc}}$ ) резко возрастают с ростом кислотности исходного раствора и

достигают максимального значения в диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$  от 0,6 моль/л до 1 моль/л [14]. Повышение концентрации азотной кислоты в растворе приводит к конкуренции между пертехнетат-ионом и нитрат-ионом, комплексообразованию ТБФ с  $\text{HNO}_3$  и, как следствие, понижению  $D_{\text{Tc}}$ . Увеличение температуры раствора также негативно сказывается на коэффициентах распределения технеция.

В органическую фазу технеций экстрагируется либо в виде аддукта ТБФ и  $\text{HTcO}_4$ , либо соэкстрагируется с ураном [15, 16].

В экстракции пертехнециевой кислоты системой ТБФ - n-додекан участвует три молекулы ТБФ:



Большое отрицательное значение энтропии указывает на присутствие нескольких молекул воды в образующемся в органической фазе комплексе  $\text{HTcO}_4 \cdot 3\text{ТБФ}$ . Однако моногидрат ТБФ также склонен к образованию комплексов с технецием [15]. При этом в образовании комплекса участвуют четыре атома кислорода  $\text{HTcO}_4$ .

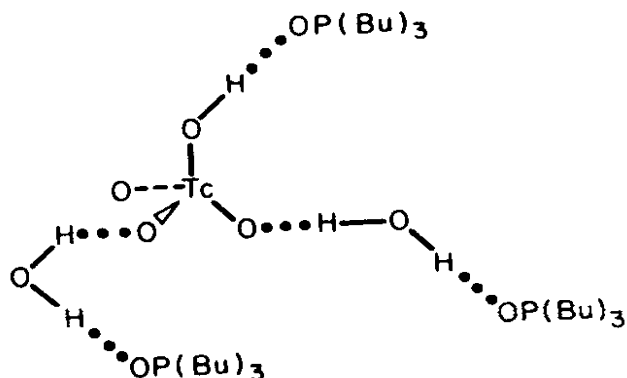
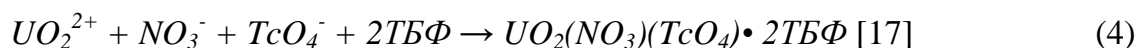


Рисунок 1 – Комплекс ТБФ с пертехнетат-ионом [15].

При введении в исходный раствор уранилнитрата (0,1 моль/л по U)  $D_{\text{Tc}}$  практически не меняется. Однако увеличение концентрации  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  в растворе приводит к соэкстракции пертехнетат-иона с уранилнитратом с увеличением коэффициентов распределения технеция [17].



Технеций так же прекрасно соэкстрагируется с Zr(IV), Pu(IV) в виде  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3(\text{TcO}_4) \cdot 2\text{ТБФ}$  и  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{TcO}_4) \cdot 2\text{ТБФ}$  и Th(IV), как и в случае с U, за счет замещения нитрат-иона на пертехнетат-ион в координационной сфере образующихся комплексов [18, 19].

В рамках схемы классического PUREX процесса технеций экстрагируется совместно с U, Pu и Np [20, 21, 13]. В качестве восстановителя в схеме используется U(IV) в присутствии гидразина. При этом технеций частично реэкстрагируется в водную фазу с восстановленным Pu(III). Вместе с тем, в присутствии технеция протекает каталитическое разложение гидразина [22]. Недостаток гидразина в системе может привести не только к окислению U(IV), но и к окислению Pu(III) до Pu(IV), что не позволит полностью извлечь целевые компоненты. В процессе автокаталитического разложения гидразина в азотнокислом растворе в присутствии технеция, Tc(VII) восстанавливается до Tc(IV). Восстановление Tc(VII) протекает через несколько промежуточных стадий [10]. На начальной стадии восстановление Tc(VII) до Tc(IV) сопровождается разрушением гидразина азотной кислотой, и переходом Tc(IV) в некоторую промежуточную форму, возможно содержащую технеций в смешанной степени окисления (IV-V). Далее технеций переходит в степень окисления V. Находясь в данной степени окисления технеций может образовывать устойчивые соединения с четырехвалентными металлами (Th, Zr, и т.д.). При незначительном содержании четырехвалентных металлов в растворе и по окончании каталитического разложения гидразина азотной кислотой, Tc(V) окисляется обратно до Tc(VII). Непосредственно в разложении нитрата гидразина принимает участие нитрат-ион входящий в его состав, а не азотная кислота, присутствующая в растворе. Продуктами автокаталитического разложения гидразина в азотнокислых растворах в присутствии пертехнетат-иона является азот и азотистоводородная кислота, которая активно реагирует с гидразином [23]. При этом концентрация азотистоводородной кислоты в растворе сначала возрастает до момента разложения половины исходного количества гидразина, а затем понижается с образованием нитрата аммония [24]. Индукционным периодом автокаталитического разложения гидразина в присутствии азотной кислоты и пертехнетат-иона является восстановление Tc(VII) или Tc(VI), а наибольшей скоростью протекания обладает реакция окисления Tc(IV) азотной кислотой до Tc(VII).

Для предотвращения эффекта автокатализа возможно проводить выделение целевых компонентов из растворов с низким содержанием азотной кислоты, или извлекать технеций до стадии реэкстракции Pu [25, 26]. Подобная схема реализована на заводах UP-2 и UP-3 (Франция) [27, 25], где  $^{99}\text{Tc}$  выводят путем реэкстракции азотной кислотой с концентрацией 3 – 3,5 моль/л. Реэкстракция происходит за счет замены

пертехнетат-ионов в органической фазе на нитрат-ионы. Возможно также применение кислотной реэкстракции Тс азотной кислотой с концентрацией 1,5 – 2 моль/л (THORP, Англия) [28].

При модификации PUREX процесса, в рамках процесса Imprudex концентрация азотной кислоты в растворе составляет 5 моль/л, что позволяет вывести  $^{99}\text{Tc}$  в рафинат [29]. При реэкстракции технеция совместно с Pu и Np для предотвращения каталитического окисления гидразина часто используют ДТПА (PT-1) [30]. Введение ДТПА приводит к образованию полиаминокарбоксилата Тс(IV). Данное соединение малорастворимое и, в основном, образуется на конечной стадии каталитического окисления гидразина, в процессе восстановления Тс(VII) до Тс(IV) [31]. Полиаминокарбоксилат технеция входит в состав осадков и межфазных образований, формирующихся на стадии восстановительной реэкстракции Pu [32], и также оказывает каталитическое действие на окисление U(IV) и гидразина в растворах азотной кислоты. Во избежание образования малорастворимых осадков и межфазных образований вместо ДТПА добавляют ацетогидроксамовую кислоту (АГК). Использование АГК в качестве восстановительного агента вместо гидразина позволяет выделять технеций совместно с ураном [33]. Введение АГК в присутствии U(IV) и гидразина на стадии реэкстракции позволяет вывести проэкстрагировавшийся с ураном технеций в отдельный поток (ОДЦ, РФ) [34, 35]. В этом случае реэкстракция технеция проходит на  $94 \pm 5\%$ . В качестве восстановительного агента вместо гидразина возможно использование таких соединений как карбогидразид [36, 37] и оксиэтилгидразин [31], не образующих нежелательных продуктов окисления. АГК также применяется в UREX/UREX+ (Uranium Extraction) (США) процессах, где технеций экстрагируется совместно с ураном при помощи 30 % ТБФ в додекане [38, 39, 40, 41]. Присутствующая в системе АГК восстанавливает Np, Pu и Тс и образует с ними гидрофильные комплексы, которые при экстракции U системой ТБФ-неполярный растворитель остаются в водной фазе [42, 43]. Под действием АГК Тс(VII) восстанавливается до Тс(IV) с образованием  $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{АГК})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$  (рисунок 2).

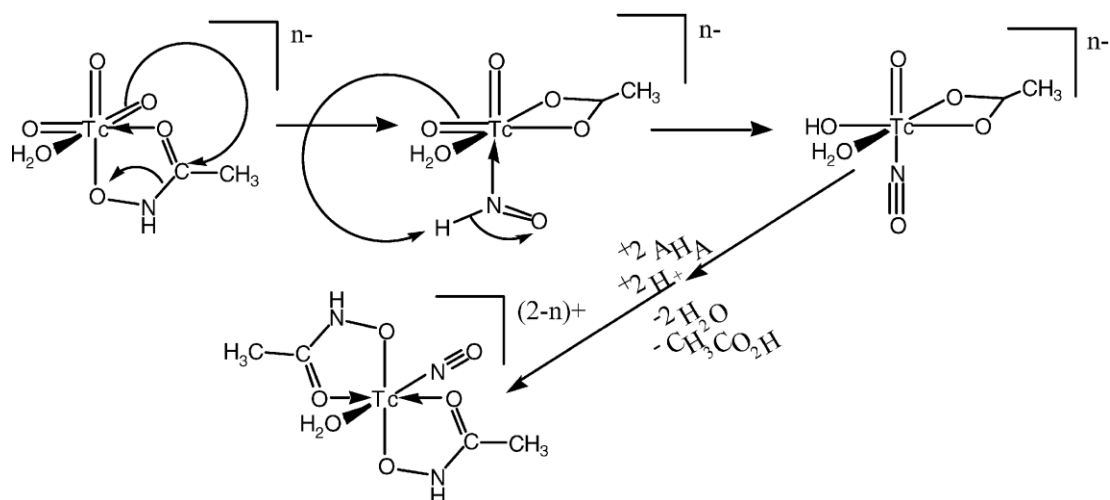
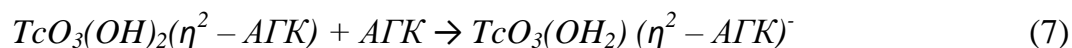
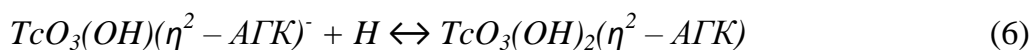
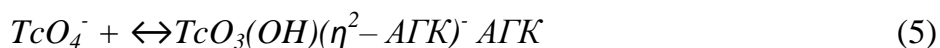


Рисунок 2 – Механизм образования комплекса  $[Tc(NO)(AGK)_2(H_2O)]^+$  [44].

Однако перед непосредственным восстановлением Tc(VII) до Tc(IV) образуется октаэдрический комплекс АКГ- Tc(VII) [44]



В рамках схемы SuperPUREX технеций реэкстрагируется совместно с цирконием большим объемом разбавленной азотной кислоты. В схеме REMIX технеций экстрагируется совместно с U, Pu, Np, Zr и T, с последующей реэкстракцией Zr, Np и T раствором разбавленной азотной кислоты, и реэкстракцией Pu в присутствии АКГ. Реэкстракция технеция из органической фазы, содержащей U и Tc, осуществляется раствором АКГ в присутствии U(IV) и гидразина. Оттуда технеций экстрагируется с применением раствора ацетогидроксамовой кислоты в присутствии гидразина и урана(IV) [45].

В Китайском институте атомной энергетики был разработан усовершенствованный вариант PUREX процесса - APOR процесс, использующий бессолевыe реагенты [46]. В качестве восстановителя в данной схеме применяется N,N-диметилгидроксиламин, а на стадии разделения U и Pu в качестве стабилизирующего агента - метилгидразин. В данном процессе технеций восстанавливается метилгидразином до более низкой степени окисления, при этом присутствующий в растворе уран значительно увеличивает скорость протекания этой реакции. В результате до 99,9 % технеция реэкстрагируется в водную фазу совместно с плутонием.

PARC процесс (Partitioning Conundrum Key process) также был разработан на базе PUREX процесса. В данном случае совместно извлекаются U, Pu, Tc и Np. Реэкстракция Np протекает за счет восстановления Np(VI) до Np(V) n-бутилальдегидом, после чего Tc(VII) извлекается посредством сильнокислотной реэкстракции [47].

## **1.2 Способы выделения технеция**

В технологии переработки ОЯТ большое внимание уделяется процессу фракционирования, который позволяет снизить радиотоксичность большей части радиоактивных отходов.

Основной идеей фракционирования является выделение долгоживущих радиоактивных изотопов с целью их последующей локализации в формах пригодных для длительного хранения или трансмутации.

### **1.2.1 Экстракционные методы выделения**

В Европе для этой цели были разработаны и исследованы такие процессы как DIAMEX/SANEX [48, 49]. Однако, в настоящее время особое внимание уделяется GANEX (Groupe ActeNide Extraction) процессу. Данный процесс нацелен на совместное извлечение экстракционным методом из растворов переработки ОЯТ всех актинидов [50]. При этом GANEX может применяться как для извлечения актинидов из растворов после растворения ядерного топлива, так и из растворов от первого экстракционного цикла, после извлечения основной массы урана. В качестве экстрагентов в данном процессе может применяться одновременно ТБФ и бис-триазинилбипиридин (БТБП), а в качестве разбавителя обычно используют циклогексанон [50].

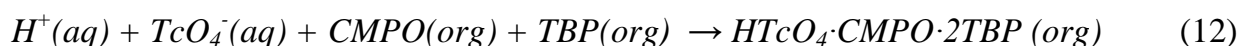
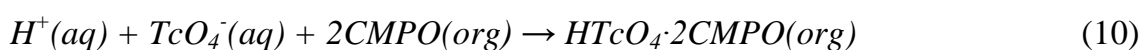
Основным экстрагентом по отношению к технецию в данной системе является циклогексанон, при этом технеций экстрагируется в форме пертехнетат-иона. Присутствие урана в растворе негативно сказывается на экстракции Tc циклогексаноном из-за конкуренции между пертехнетат-ионом и нитрат-ионом. Присутствие БТБП способствует извлечению технеция, однако, данный эффект подавляется за счет присутствующего в системе трибутилфосфата. При использовании БТБП в отсутствие ТБФ технеций хорошо экстрагируется даже при наличии других металлов в растворе [51].

Другой экстракционной системой, в состав которой входит ТБФ и которая позволяет извлекать технеций, является система n-октил-фенил-N,N-диизобутил

карбамоилметил фосфин оксид (КМФО) + ТБФ. КМФО был разработан в Национальной Аргонской лаборатории для экстракции трансурановых элементов. Экстракция технеция при различных условиях с использованием КМФО на настоящий момент хорошо изучена [52, 53]. Технеций экстрагируется в виде пертехнециевой кислоты с образованием комплекса  $[HTcO_4 \cdot 2КМФО]$  [54]. В присутствии урана технеций соэкстрагируется с ним в органическую фазу по механизму:

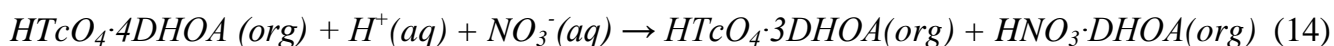


При наличии в экстракционной системе ТБФ экстракция технеция из азотнокислых растворов протекает следующим образом [52, 55, 56, 57]:

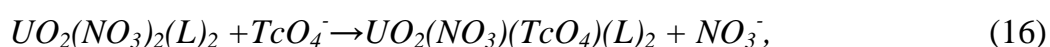


Введение урана приводит к соэкстракции с технецием, однако степень участия ТБФ в данном процессе незначительна.

При использовании N,N – дигексилотанамида (DHOA) в качестве экстрагента, технеций также извлекается в виде пертехнециевой кислоты [58].

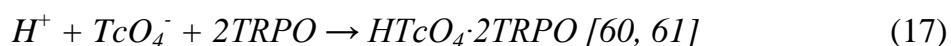


При концентрации азотной кислоты в растворе более 2 моль/л и присутствии в нем урана DHOA в сравнении с ТБФ экстрагирует технеций существенно лучше.



где L может быть или DHOA, или ТБФ.

Экстракционная система триалкилфосфин оксид (TRPO) в керосине также может применяться для извлечения технеция из азотнокислых растворов. Изначально, данная система изучалась в Китае для извлечения трансурановых элементов из растворов высоко активных отходов (ВАО) [59]. В структуру триалкилфосфин оксида входят гексил, гептил и октил радикалы. Данной системой технеций также извлекается в органическую фазу в качестве пертехнециевой кислоты:



В 1993 году в Национальной Аргонской лаборатории совместно с Токийским университетом исследовалась водная экстракционная система на основе полиэтиленгликолей (ПЭГ). ПЭГ обладает достаточно высокой селективностью по отношению к технецию [62]. Данная система была проверена на ВАО от переработки ядерного топлива в Ханфорде, при этом  $D_{Tc}$  для ВАО различного состава варьировались от 9 до 46. Присутствие урана в количестве 0,025 г/л не оказало значительного влияния на экстракцию  $^{99}Tc$ . Однако, максимальный коэффициент распределения для технеция наблюдался при экстракции технеция из растворов ВАО, в состав которых входили этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), N-2-гидроксиэтилтриуксусная кислота (ГЭДТА), иминодиуксусная кислота (ИДА).

Производные 2,2'-(имино)бис(N,N- диоксилацета амида (IDAA), такие как 2,2'-(метилимино)бис(N,N-диоксилацета амид (MIDOA), 2,2'-(метилимино)бис(N,N-дидодекилацета амид (MIDDA) и 2,2'-(имино)бис(N,N-дидодекилацета амид (IDDA), представляют собой новый класс экстрагентов, в состав которых, помимо углерода и водорода, входят также атомы азота и кислорода [63].

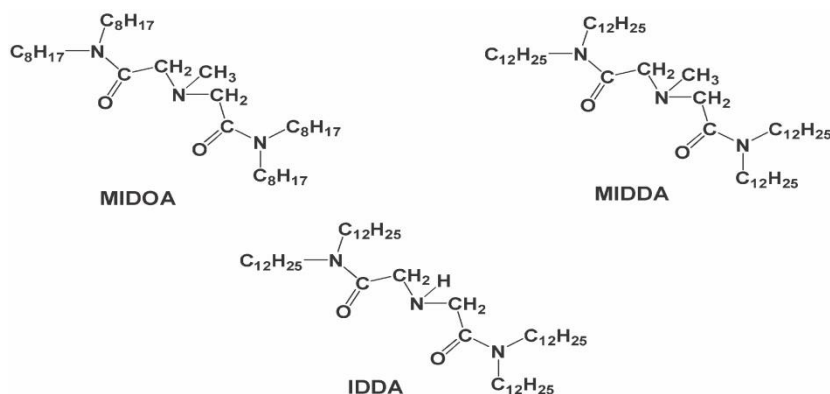
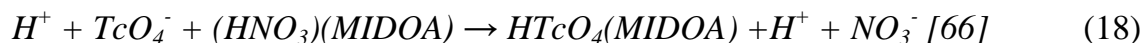


Рисунок 3 – Структурные формулы производных 2,2'-(имино)бис(N,N-диоксилацета амида (IDAA): 2,2'-(метилимино)бис(N,N-диоксилацета амид (MIDOA), 2,2'-(метилимино)бис(N,N- дидодекилацета амид (MIDDA), 2,2'-(имино)бис(N,N-дидодекилацета амид (IDDA) [63].

При экстракции технеция IDAA и его производными основную роль играет атом азота, находящийся в середине главной цепи молекулы экстрагента. В процессе экстракции триоктиламин, возможно, присоединяет к себе протон, после чего протонированный триоктиламин (НТАОА<sup>+</sup>) взаимодействует с пертехнетат-ионом [64, 65].





В данной системе на  $D_{Tc}$  оказывает сильное влияние полярность разбавителя.  $D_{Tc}$  увеличивается с ростом диэлектрической константы разбавителя: нитробензол (35,704), дихлорэтан (DCE) (10,45), октанол (10,34), хлороформ (4,9), толуол (2,24), додекан (2,016), гексан (1,89) (рисунок 4) [67].

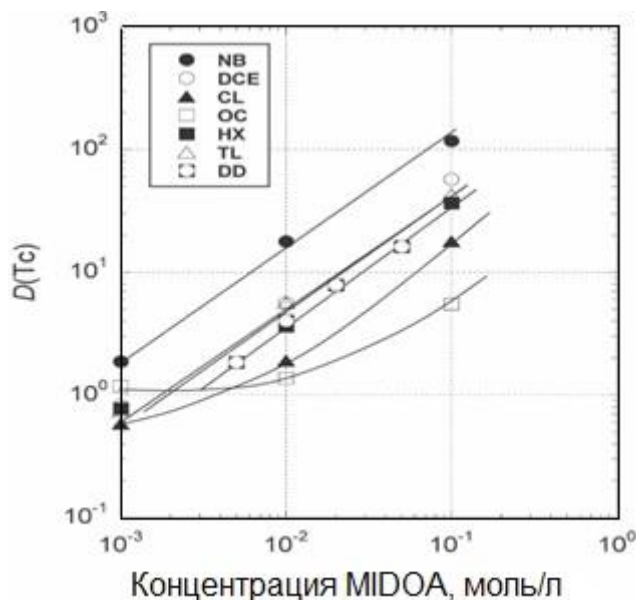


Рисунок 4 – Зависимость коэффициентов распределения технеция от концентрации MDOA в различных разбавителях: нитробензол (NB), дихлорэтан (DCE), октанол (OC), хлороформ (CL), толуол (TL), додекан (DD), гексан (HX) [67].

При сравнении MDOA и IDDA при экстракции технеция из растворов с концентрацией азотной кислоты 0,1 – 1 моль/л, для IDDA коэффициенты распределения технеция слегка ниже, хотя, как и для MDOA, имеют значения больше 10. Такое понижение в значениях  $D_{Tc}$  связано со стерической помехой, вызванной длинной алкильной цепью [68].

При использовании для экстракции технеция из растворов с концентрацией азотной кислоты от 0,01 до 0,1 моль/л разработанного в General Mills Corporation (USA) Alamine336 (триоктилдодецил аммоний хлорид) в различных разбавителях (бензол, ксилол, циклогексан, керосин),  $D_{Tc}$  принимает значения больше десяти [69]. Однако, при росте кислотности исходного раствора коэффициенты распределения технеция существенно понижаются.

Системы на основе замещенных каликсаренов также могут применяться для извлечения технеция из азотнокислых растворов. В данном случае снижение  $D_{Tc}$

происходит при снижении основности фосфорильного кислорода входящего в состав молекулы каликсарена [70].

В [71,72] рассмотрена экстракция пертехнетат-иона хлоридом и нитратом три(октил/каприл)-метиламмония. Изучение процесса экстракции технеция нитратом тетрабутиламмония показало, что при извлечении технеция из растворов с концентрацией азотной кислоты 0,5 моль/л и выше  $D_{Tc}$  понижается с 126 до 23. В присутствии урана (72 г/л)  $D_{Tc}$  понижается до 15. В связи с этим, для более полного извлечения технеция необходимо от 3 до 6 контактов [73, 74].

Несмотря на то, что экстракционное выделение технеция является наиболее удобным и простым с точки зрения аппаратного оформления, большинство экстрагентов могут применяться лишь при низкой концентрации азотной кислоты в растворе. Таким образом, использование экстракционного метода разделения предполагает предварительное разбавление или нейтрализацию исходного технецийсодержащего раствора, и как следствие, приводит к увеличению объема жидких радиоактивных отходов (ЖРО), их засоленности, что существенно затрудняет последующую переработку. Непосредственно сам отработанный экстрагент также подлежит переработке, что часто является весьма непростой задачей. В связи с этим, не смотря на обилие различных экстрагентов, позволяющих извлекать технеций из растворов ОЯТ, организация специального экстракционного цикла для выделения технеция нецелесообразна, так как требует дополнительных затрат и, как было упомянуто ранее, приводит к образованию дополнительного объема вторичных отходов.

### **1.2.1 Ионообменные методы выделения**

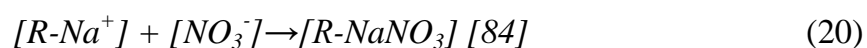
Для выделения технеция из растворов сорбционным методом наиболее часто применяются сильноосновные ионообменные смолы.

Использование ионообменных смол Duolite 113, Dowex 1-X4 и Dowex 1-X8 позволяет выделять технеций из нейтральных растворов на 93 %, 96 % и 99 %. Однако при использовании Dowex 1-X8 для растворов содержащих 2 моль/л NaOH или 2 моль/л  $HNO_3$  процент извлекаемого из растворов технеция понижается до 93 % и 77 %, соответственно. Десорбция технеция с указанных ионообменников возможна только с применением 12 моль/л раствора азотной кислоты, при этом десорбция технеция протекает на 92 – 96 % [75].

В национальной лаборатории Los Alamos (США) для извлечения технеция из растворов с высоким содержанием солей (Хэнфорд) использовали смолу Reillex™ HPQ. Reillex™ HPQ представляет собой мелкопористую ионообменную смолу на основе поливинилпиридина. Данная смола является высокоселективной по отношению к технецию, и может применяться для его извлечения как из кислых сред, так и из щелочных растворов [76, 77, 78]. При этом емкость сорбента по технецию достигает 500 – 600 мг/г. Однако, в процессе извлечения адсорбированный пертехнетат-ион достаточно сильно связывается со смолой, что существенно затрудняет его десорбцию даже раствором 8 моль/л азотной кислоты.

R.D. Rojers и его коллеги проводили подобные исследования по сорбционному извлечению технеция с использованием смолы ABEC-5000™ (Eichrom Industries), которая представляет собой полиэтиленгликоль нанесенный на полистирол. Емкость сорбента по технецию составляет 141 – 294 мг/г, при этом десорбцию технеция можно проводить простой дистиллированной водой [79, 80, 81].

В Savannah River Technology Center (SRTC) и в Battelle, Pacific Northwest Division (PNWD) проводились исследования по извлечению технеция на ионообменной смоле SuperLig639. В составе этой смолы присутствует лиганд макроциклического краун эфира, что позволяет извлекать технеций из сильно щелочных жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [82, 83, 84]. На смоле SuperLig 639 вместе с пертехнетат-ионом также сорбируется и нитрат-ион:

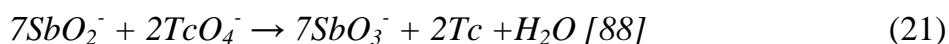


В присутствии металлов Na и K в растворе технеций сорбируется в виде солей NaTcO<sub>4</sub> и KTcO<sub>4</sub>.

Для выделения технеция ( $C_{Tc}$  составляет  $1,6 \cdot 10^{-8}$  моль/л) сорбционным методом возможно использование диоксида олова легированного сурьмой. Данный сорбент является селективным по отношению к технецию при извлечении его из солевых хлоридных и нитратных растворов. Практически полностью технеций извлекается из растворов с pH от 3 до 7. Одним из вариантов механизма сорбции <sup>99</sup>Tc на легированном сурьмой диоксиде олова является сорбция технеция в нейтральной или металлической форме из-за комплексообразующего характера поверхности диоксида олова [85]. Хорошо известно об изоляции Sb<sup>3+</sup> на поверхности сорбента и о диффузии Sb<sup>5+</sup> в

решетку легированного сурьмой диоксида олова [86, 87]. Также на поверхности идет восстановление  $Sb^{4+}$  до  $Sb^{2+}$ , которая является сильной кислотой по Льюису и оказывает существенное влияние на сорбцию технеция [88]. При концентрации нитрат-иона в растворе  $10^{-3} - 10^{-2}$  коэффициент распределения принимает максимальное значение и составляет  $106 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Существует другой возможный вариант механизма сорбции технеция:



В данном случае технеций восстанавливается и осаждается на поверхности сорбента в виде металла. Данный процесс является необратимым, что приводит к необходимости утилизации сорбента после стадии извлечения технеция.




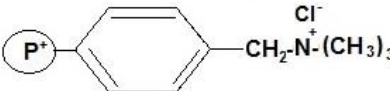
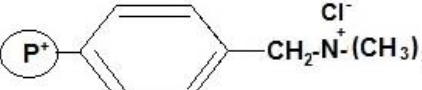
Для выделения технеция также могут применяться слабоосновная смола А105 и сильноосновная смола А500, представляющие собой третичные амины и четвертичный аммоний в хлоридных формах. Для этих смол коэффициент распределения технеция составляет 100 и  $190 \text{ см}^3/\text{г}$ . Как и при экстракции технеция, основное негативное влияние на сорбцию технеция оказывает присутствующий в растворах нитрат-ион.

Тиакаликс[4]арены с комплексообразующими группами R, представляющими собой  $CH_2C(O)NEt$  нанесенные на матрицу Amberlite XAD-7<sup>TM</sup>, могут применяться для выделения технеция из растворов с концентрацией  $HNO_3$   $10^{-2} - 10^{-3}$  моль/л.  $D_{Tc}$  при этом меняется от  $10^3$  до  $10^5 \text{ см}^3/\text{г}$ . При извлечении  $^{99}Tc$  из 0,5 моль/л азотнокислого раствора  $D_{Tc}$  равен  $3 \cdot 10^5$ .

Использование клиноптилолита содержащего туфы и модифицированного аминосодержащими полиэлектролитами позволяет извлекать  $^{99}Tc$  из азотнокислого раствора с рН 4.  $D_{Tc}$  при этом составляет  $3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ . Увеличение концентрации  $HNO_3$  в растворе приводит к ухудшению сорбционных свойств материала. При сорбции Tc на поли[1→4]-N-ацетил-β-D-глюкозамином (хитином)  $D_{Tc}$  в широком интервале рН не превышает величину  $20 \text{ см}^3/\text{г}$  [89].

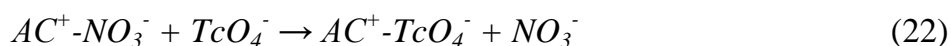
Ионообменные смолы, применяемые для извлечения технеция из щелочных растворов переработки ОЯТ, представлены в таблице 1.

Таблица 1 Извлечение пертехнетат-иона из реальных растворов переработки ОЯТ с помощью ионообменных смол [90]

Ионообменная смола	структура смолы	Процент извлечения $TcO_4^-$
PVP-CH <sub>3</sub>		78
Pvp-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		80
PVP-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		88
Dowex 1		70
A27, MP		70

Поли(4-винилпиридин-DVB) с различными алкильными заместителями (-CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) проявляют более селективные свойства по отношению к технецию в сравнении с коммерческими Dowex-1 и A27, MP. При этом процент извлекаемого технеция увеличивается с ростом углеродной цепи радикала. Десорбция осуществляется раствором с концентрацией азотной кислоты 6 моль/л [90].

Использование угольного порошка STN7344 WAKO Co., Ltd., активированного ZnCl<sub>2</sub> при извлечении <sup>99</sup>Tc из растворов с концентрацией азотной кислоты до 2 моль/л позволяет достичь коэффициента распределения равного 500 см<sup>3</sup>/г. Увеличение концентрации нитрат-иона в растворе приводит к понижению коэффициента распределения технеция, что связано с протекающей на сорбенте анионообменной адсорбцией.



Десорбция проводится 4 моль/л раствором азотной кислоты [91].

Активированный уголь также применяют для сорбции технеция из растворов рафинатов после денитрации 2 моль/л раствора азотной кислоты раствором муравьиной кислоты при соотношении [НСООН]/[HNO<sub>3</sub>] равном 1,5. В данных условиях извлечение технеция составляет 91 %. Помимо технеция сорбируются также 49 % рутения, 16 %

родия и весь присутствующий в растворе рафината палладий. При использовании десорбирующего раствора 2 моль/л KSCN – 4 моль/л NaOH технеций десорбируется на 99,95 % [92].

Также извлечение технеция можно проводить с использованием анионообменной смолы Indion-GS300. Ионообменная смола Indion-GS300 представляет собой смесь сильноосновного четвертичного аммония в хлоридной форме, и хлорида тетрафениламмония. В качестве десорбирующего раствора применяют 8 моль/л азотную кислоту, которую в последствии разрушают в присутствии муравьиной кислоты. При использовании Indion-GS300  $D_{Tc}$  технеция не зависит от pH, однако увеличение солесодержания в растворе до 2,5 вес.% и выше приводит к понижению  $D_{Tc}$  с 1150 до 120 [93]. Также для извлечения технеция можно использовать и другие четвертичные аммонийные соли: хлорид триоктилметил аммония, бромид бензилдодецилдиметил аммония, хлорид n-( $\alpha$ - карбэтокслипентадецил) триметил аммония, но уже в качестве экстрагентов с последующей фильтрацией на слабосорбирующей ацетатной целлюлозе или политетрафторэтилене (мембранные фильтры). Такой способ позволяет извлекать до 60 – 70 % технеция [94].

В [95, 96] рассмотрено использование природных и синтетических апатитов, трикальцийфосфат, и активированного магнетита для удаления ряда радионуклидов, включая  $^{99}Tc$ , из сточных вод. Фосфатные абсорбенты пригодны для удаления урана и плутония, однако в случае  $^{99}Tc$  наблюдалось умеренное поглощение.

На извлечение технеция сорбционными методами, как и в случае с экстракционным выделением, огромное влияние оказывает состав технецийсодержащего раствора. Наличие высокого солевого фона, а также большое количество нитрат-иона в растворе негативно сказываются на коэффициентах распределения технеция. В большинстве случаев адсорбция технеция протекает необратимо, что приводит к необходимости утилизации сорбента, без возможности его последующего использования. Сорбенты, которые позволяют проводить десорбцию технеция и пригодны к повторному использованию, через несколько циклов, из-за разрушительного воздействия радиолиза, также подлежат утилизации. Кроме того, вследствие относительно небольших коэффициентов распределения, для извлечения небольшого количества технеция обычно требуется большое количество сорбента.

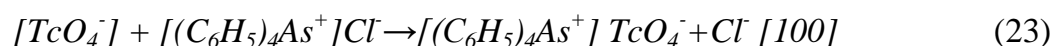
В большинстве случаев отработанные сорбенты не подлежат захоронению в своем изначальном виде, а требуют дополнительной обработки, например цементированья, что приводит к увеличению количества твердых радиоактивных отходов.

### 1.2.2 Осадительные методы выделения

Как было ранее отмечено в разделе 1 в процессе переработки ОЯТ, при выделении целевых компонентов с использованием ДТПА, на границе раздела фаз образуется малорастворимое соединение – полиаминокарбоксилат Tc(IV) [97].

Способность технеция к образованию малорастворимых соединений часто используется для его выделения. Один из наиболее распространенных способов выделения технеция это осаждение его в виде  $Tc_2S_7$  сероводородом из 4 моль/л растворов серной или соляной кислот. Концентрация технеция в растворе при этом может составлять до 3 мг/л. При более низких концентрациях необходимо использовать носители, такие как Pt, Re, Cu, Mn и т.д. [98]. Вместо сероводорода также применяются тиоацетамид или тиосульфат натрия [99].

Выделять  $^{99}Tc$  из растворов можно в виде пертехнетатов Ag(I), Cs(I), Tl(I) и т.д. Осаждение ионом тетрафениларсония  $(C_6H_5)_4As^+$  протекает по реакции:



Известно около 50 солей пертехнетатов соответствующих формуле  $A \cdot [TcO_4]_n$ , где A – щелочной металл, переходный металл, редкоземельный металл, триалкил аммоний и n изменяется от 1 до 3 [101].

Возможно восстановительное осаждение  $TcO_4^-$  гидразин гидратом, при этом технеций восстанавливается с образованием малорастворимого  $TcO_2$ . Также технеций может быть осажден при денитрации азотнокислых растворов в присутствии муравьиной кислоты [102]. При pH раствора 9 – 9,5  $TcO_2$  осаждается совместно с Zn(II). Цинк предварительно добавляется к технецийсодержащему раствору в виде порошка. Соотношение  $TcO_2/Zn(OH)_2$  составляет 1/1 – 1/2 [103]. Однако, процесс восстановления Tc(VII) до Tc(IV) приводит к образованию коллоидного раствора, который плохо коагулируется. Вследствие чего данный метод может быть использован только для переработки сильно концентрированных по технецию растворов.

Восстановительное осаждение часто используется для локализации технеция внутри матрицы с целью дальнейшего длительного хранения. В [104] технеций

локализуется в цементных кристаллических матрицах. Для этого в состав цементной матрицы вводят значительное количество Fe(II), которое позволяет зафиксировать в ней технеций за счет восстановления Tc(VII) до Tc(IV). При выдерживании такой матрицы в воде в течение 800 ч в раствор переходит всего 10 % технеция от начального содержания в матрице. Для лучшей фиксации в матрицу вводят хлорид олова(IV). Он также способствует восстановлению технеция и образованию  $TcO_2 \cdot H_2O$ . Скорость выщелачивания для таких матриц составляет  $10^{-3}$  г/(м<sup>2</sup>·день). Данный способ, из-за существенного объема цементной матрицы, необходимой для локализации технеция, также сопряжен с увеличением объема твердых радиоактивных отходов.

В природном минерале нонтроните (NAu-2), в составе которого также присутствует Fe(II), технеций удерживается за счет восстановления Tc(VII) до Tc(IV) [105].

В литературе также отмечена способность пертехнетат-иона, образовывать нерастворимые соединения с красителями, представляющими собой большие органические катионы [106], а также большими органическими основаниями, такими как трифенилгуанидиниум, хинолиниум, нитроном [98, 100]. Растворимость солей пертехнетатов напрямую зависит от размера катиона: чем больше катион, тем менее растворима соль [107].

Другим большим катионом, образующим с пертехнетат-ионом малорастворимые соединения, является тетрафенилпиридиний. ПР пертехнетата тетрафенилпиридиния, образующегося в процессе осаждения составляет  $10^{-11} - 10^{-12}$  [108].

Возможно осаждение технеция с катионом тетрапропиламмония  $(C_3H_7)_4N^+$  ( $Pr_4N^+$ ) [109]. Впервые  $Pr_4NTcO_4$  был получен Робертсоном [110]. Его растворимость в воде составила  $7,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Увеличение растворимости наблюдается с ростом концентрации азотной кислоты в растворе. Исследовались и другие соединения с общей формулой  $(C_nH_{2n+1})_4NMO_4$ , где M может быть или Tc или Re [111, 112]. При использовании в качестве осадителя  $Pr_4N^+$  выход технеция в осадок варьировался в пределах от 70 % до 85 %.

В качестве осадителя технеция можно применять тетрафенилпиридин тетрафторборат ( $TPPy-BF_4$ ). Осаждение проводят из раствора вода-ацетон. Образующееся соединение  $TPPy-TcO_4$  стабильно, обладает орторомбической решеткой, и может храниться месяцами, не разрушаясь. В кристаллическом состоянии анион  $TcO_4^-$



окружен 3 катионами и связан с ними водородными связями. Соединение  $\text{TPPy-TcO}_4$  растворимо в ацетоне, слаборастворимо в метаноле и нерастворимо в эфире и воде. Однако растворимость  $\text{TPPy-TcO}_4$  выше, чем у  $\text{TcO}_2$  [107].

На заводе Sellafield (Великобритания) используют новую технологию локализации технеция. Данная технология основана на осаждении пертехнетат-иона тетрафенилбромидом с последующей флокуляцией маточного раствора оксидом железа [113]. Однако, несмотря на использование новой технологии до 90 ТВк  $^{99}\text{Tc}$  в год сбрасывается в близко расположенное Ирландское море.

В процессе денитрации ВАО с использованием муравьиной кислоты идет соосаждение Ru с Tc [114]. Ионы технеция восстанавливаются в процессе разложения азотной кислоты и соосаждаются с гидролизованной компонентой ВАО. Соосаждение  $^{99}\text{Tc}$  возрастает с увеличением мольного соотношения  $[\text{HCOOH}]/[\text{NO}_3^-]$ .

При концентрации  $\text{HCOOH}$  5 моль/л в присутствии Te, Ni, Mo процент соосаждения технеция составляет более 99 %. Осаждение технеция протекает совместно с катионом  $\text{Fe}^{2+}$ , который восстанавливает  $\text{TcO}_4^-$  до  $\text{TcO}_2$ , и осаждается в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Присутствующий в растворе цирконий так же соосаждается с технецием в форме гидроксида  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ . Соосаждение технеция с катионом  $\text{Fe}^{3+}$  протекает на 40 – 50 % в присутствии Cr и Se. В 6 моль/л растворе  $\text{HCOOH}$  технеций осаждается более чем на 99 % независимо от присутствия в растворе катионов.

По сравнению с ранее рассмотренными методами выделения технеция осадительные методы просты в своем технологическом исполнении и не приводят к существенному увеличению вторичных отходов. При этом использование осадительных методов локализации технеция дает возможность выделять технеций в виде малорастворимых соединений, которые в дальнейшем могут быть переведены в устойчивые технецийсодержащие матрицы, пригодные для длительного хранения, либо в виде соединений уже локализованных внутри подобных матриц. Однако, для наиболее эффективной локализации осадительный агент должен позволять выделять в осадок до 95 – 99 % технеция от исходного содержания в растворе и позволять перевести осажденные технецийсодержащие соединения в компактную устойчивую матрицу.

В соответствии с ранее представленными требованиями в качестве осадительных агентов наиболее перспективными являются комплексы переходных металлов с азотсодержащими лигандами, представляющие собой большие органические катионы.

### 1.3 Способы локализации технеция-99 для длительного хранения

#### 1.3.1 Матрицы для локализации технеция (IV) и технеция(VII)

##### 1.3.1.1 Стекла

При остекловывании ЖРО смешиваются со стеклянной фриттой и прокаливаются при температуре от  $\sim 950$  °С до  $1250$  °С. Полученное расплавленное стекло выливают в стальной контейнер для дальнейшего хранения. Наиболее широко в мире применяется боросиликатное стекло [101]. В России на ПО «Маяк» также используется алюмофосфатное стекло.

Основной задачей при остекловывании радиоактивных растворов, содержащих технеций является предотвращение уноса части технеция при высокой температуре [115]. Оксид технеция  $Tc_2O_7$  кипит при  $311$  °С и  $TcO_2$  сублимируется при температуре с  $900$  °С до  $1000$  °С [116]. Пертехнетаты щелочных металлов ( $KTcO_4$ ,  $NaTcO_4$ ) обладают меньшей летучестью вследствие более высокой температуры плавления ( $532$  °С и  $378$  °С, соответственно) по сравнению с  $Tc_2O_7$ . В процессе остекловывания технецийсодержащих ЖРО в стекло включается от 12 до 77 % технеция, в редких случаях до 99 % [117]. Основной причиной неполного включения технеция в стекло является его унос на стадии варки стекла. Сублимация технеция также является главным недостатком остекловывания технецийсодержащих отходов, так как предполагает установку дополнительных фильтров улавливания, что приводит к увеличению вторичных радиоактивных отходов.

Несмотря на то, что в растворах, подвергающихся остекловыванию технеций преимущественно находится в виде пертехнетат-иона, в стекле технеций находится в степени окисления IV, в виде хорошо диспергированного, изолированного шести-координационного иона. Основной причиной восстановления технеция является присутствующие в стекле соединения Fe(II).

Алюмофосфатные стекла используются в России для иммобилизации ВАО. Железофосфатные стекла были предложены в качестве альтернативы для локализации низко активных отходов (НАО) находящихся в Хэнфорде [118, 119]. Железофосфатные стекла представляют интерес для остекловывания радиоактивных отходов вследствие их очень хорошей химической стойкости и могут применяться для иммобилизации ЖРО в состав, которых входят переходные металлы, фосфаты, сульфаты и галогениды.

Как уже было сказано ранее, получение стекла – высокотемпературный процесс, сопровождающийся уносом технеция и требующий дополнительной системы газоочистки.

### 1.3.1.2 Цементы

Для локализации отходов в Хэнфорде используют цементный раствор под названием CastStone, содержащий в своем составе золу, доменный шлак, при этом в качестве основы используется портланд-цемент [24]. В SRTC эта форма отходов называется Saltstone. Цементный раствор Saltstone содержит 45 масс. % шлака, 45 масс. % золы и 10 масс. % портланд-цемента Type I/II. Другие незначительные ингредиенты, такие как известь (гидроксид кальция), глины, цеолиты, иногда добавляют к сухой смеси для улучшения физической стабильности или химических свойств (например, чтобы улучшить удерживание загрязняющих веществ) [120].

При смешивании сухих ингредиентов с жидкими отходами протекает процесс гидратации компонентов цемента.

CastStone и Saltstone являются эффективными восстановителями для  $^{99}\text{TcO}_4^-$ . Присутствие в составе Saltstone доменного шлама оказывает существенное влияние на коэффициенты диффузии Cr(VI) и  $^{99}\text{Tc}$  [121]. Для образцов содержащих шлак коэффициенты диффузии Cr(VI) и  $^{99}\text{Tc}$  на 4 и 3 порядка ниже, соответственно, чем для образцов, в составе которых шлак отсутствует [119]. Очевидно, присутствие шлама приводит к восстановлению Cr(VI) и Tc(VII) до хрома(III) и Tc(IV), что способствует понижению выщелачиваемости этих элементов из цемента. Основным компонентом доменного шлама, который способствует процессу восстановления, является сульфид ( $\text{S}^{2-}$ ). Lukens и др. [122] показали, что в Saltstone технеций находится в виде  $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{TcS}_x$ . Скорость выщелачивания из Saltstone для технеция составляет от  $4,0 \cdot 10^{-11}$  до  $3,2 \cdot 10^{-10}$   $\text{см}^2/\text{с}$ .

В [123] для цементирования гомогенных и гетерогенных средне активных отходов использовали портланд-цемент марки 400 и молотый металлургический шлак с введением пластифицирующих, сорбционных и армирующих добавок. Были получены цементные компаунды со степенью наполнения по солям до 27 %. При этом степень выщелачивания для технеция лежала в пределах от 0,2 до 1,1 %.

Основным недостатком цементирования технецийсодержащих растворов является небольшой процент включения технеция в цементный компаунд, и, как следствие, большой объем цемента, необходимый для иммобилизации сравнительно небольшого количества изотопа.

### 1.3.1.3 Оксиды технеция и смешанные оксиды железа и технеция.

В Университете штата Невада, Лас-Вегас, была разработана матрица для локализации радиоактивных отходов, включающая в свой состав тройные оксиды различной структуры. Данные матрицы способны включать технеций в свою керамическую кристаллическую структуру: пирохлор ( $\text{Ln}_2\text{Tc}_2\text{O}_7$ , где Ln - лантаноиды), перовскит ( $\text{SrTcO}_3$ ), и слоистый перовскит ( $\text{Sr}_2\text{TcO}_4$ ).

Iscenhower и др. [124, 125] отмечали, что Tc(VII) в растворе может быстро восстанавливаться, когда раствор контактирует с твердым веществом, которое содержит адсорбированный на поверхности ион Fe(II), или когда Fe(II) присутствует в структуре твердого вещества. Когда Fe(II) сорбируется на других минеральных фазах, особенно на гидроксидах железа, протекает поверхностный гетерогенный катализ и Tc(VII) восстанавливается до Tc(IV) при pH выше 6 [126, 127] с образованием слаборастворимого  $\text{Tc}^{(\text{IV})}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Tc(IV) имеет радиус кристалла, который очень схож, с Fe(III) (таблица 2). Таким образом, вполне вероятно, что Tc(IV) может заменить Fe(III) в структуре решетки гематита, который представляет собой оксигидроксид железа(III). Существующая разница между зарядами Fe(III) и Tc(IV) приводит к некоторому искажению структуры кристалла. Geckeis и др. [128] обнаружили, что Tc(IV), как правило, легко включается в решетку гематита. Гематит - другой устойчивый оксид железа с минеральной формулой -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Опираясь на квантовую механику молекулярного моделирования, Skomurski и др. [129] также пришли к выводу, что катионы Tc(IV) могут заменять атомы железа в узлах решетки гематита.

Таблица 2 – Кристаллические радиусы (в мкм) и координационные числа для железа и технеция [130]

Элемент	Катионит	координационное число	Радиус(мкм)
Железо	$Fe^{2+}$	6,LS	75
		6,HS	92
	$Fe^{3+}$	6,LS	69
		6,HS	78,5
Технеций	$Tc^{4+}$	6	78,5
	$Tc^{7+}$	4	51

Общее количество Tc может составлять от 90 % до 100 % в конечных твердых соединениях Tc-гетит.

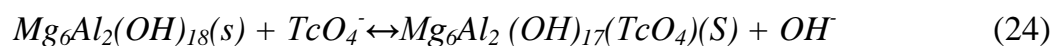
Порошкообразные твердые вещества и монолитные цилиндрические гранулы окончательного продукта Tc- гетита подвергали воздействию разбавленных растворов (буферный раствор с pH от 4, 7, и 10) для проверки выщелачивания. Выщелачивание проводилось в течение двух лет, при этом восстановленный Tc(IV) не окислялся до Tc(VII). Один образец сначала хранился на воздухе в течение нескольких месяцев, а потом подвергся выщелачиванию. Концентрация выщелоченного технеция из гранул Tc-гетита была очень низкой, а эффективный коэффициент диффузии составил  $6,15 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$  [131].

Для порошкообразного Tc-гетита, количество выщелоченного Tc на грамм конечного твердого продукта довольно мало (менее 3 мкг Tc/г твердого вещества) и слабо увеличивается в течение долгого времени. Образец с самым низким выщелачиванием был получен осаждением дополнительного оксида железа на поверхности (гетита) после поглощения и восстановления  $^{99}\text{Tc}$ . Это позволило создать дополнительную защиту против выщелачивания и повторного окисления Tc(IV) [132].

#### 1.3.1.4 Слоистые двойные гидроксиды

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют собой материал, способный захватывать технеций в виде  $TcO_4^-$  и включать его в свою структуру [133]. СДГ состоят из слоев гидроксида металла с гидратированными анионами между ними. СДГ имеют общую формулу  $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_{(x)}(OH)_2]$ , где  $M^{II}$  и  $M^{III}$  - двухвалентные и трехвалентные катионы.

Гидроталцит представляет собой СДГ на основе магния и алюминия. Общая формула-  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ . Обычно гидроталцит используют для производства генераторов  $^{99m}Tc$  [134]. В [135, 136] Кан и др. исследовали сорбцию  $TcO_4^-$  анионов на основе Mg/Al СДГ для извлечения  $^{99}Tc$  из радиоактивных сточных вод. Сорбция технеция на Mg/Al СДГ протекает за счет ионного обмена:



Особый интерес представляет система CaAlFe - СДГ. При термообработке СДГ образуется ферритная фаза,  $Ca_2(Al_x, Fe_{(1-x)})_2O_5$ , которая является одной из фаз, присутствующей в обычном портланд-цементе [137]. CaAlFe - СДГ может быть включен в цемент для лучшей фиксации технеция. В [138] представлен СДГ состава  $Ca_{0,67}(Al_{0,5}, Fe_{0,5})_{0,33}(OH)_{2,33}(NO_3) \cdot xH_2O$ . Исследования способности этого материала захватывать анионы, такие как карбонат, хлорид, нитрат, и перренат, показали, что анионы включаются в СДГ в следующем порядке  $Cl^- > CO_3^{2-} > NO_3^- > ReO_4^-$ . Включение перрената в структуру СДГ ниже из-за конкуренции с  $NO_3^-$ .

### 1.3.1.5 Матрицы на основе керамики.

В Национальной Аргонской лаборатории для локализации радиоактивных отходов разработан новый материал Ceramicrete [139, 140]. Принцип действия Ceramicrete основан на химических реакциях, проходящих между фосфатными анионами и катионами металлов входящих в состав отходов. При этом формируется плотная, прочная матрица с низкой пористостью, способная удерживать радиоактивные элементы в виде нерастворимых фосфатов. Ceramicrete представляет собой разновидность фосфатной керамики. Ceramicrete формируется посредством кислотно-щелочной реакции между прокаленным оксидом магния (MgO) и гидрофосфатом калия ( $KH_2PO_4$ ) в водном растворе. Ингредиенты для Ceramicrete включают оксид магния, первичный кислый фосфат, и воду. Так же при изготовлении керамики часто добавляют силикат кальция, волластонит, летучую золу или доменный шлак. Чтобы уменьшить подвижность некоторых радиоактивных элементов, добавляют геттерные материалы. Для уменьшения выщелачиваемости технеция часто добавляют  $SnCl_2$  [141] и  $Na_2S$  [142]. Данные вещества восстанавливают Tc(VII) до Tc(IV). Подобным образом воздействует на технеций и доменный шлак. Скорость выщелачивания из Ceramicrete для  $^{99}Tc$  в течение семи дней составляет  $1,1 \cdot 10^3$  г/(см<sup>2</sup>·сутки) [143].

Так как  $Tc^{4+}$  имеет ионный радиус (0,0645 нм) [144], близкий к ионному радиусу  $Ti^{4+}$  (0,0605 нм, 126), то  $Tc^{4+}$  может частично заменять  $Ti^{4+}$  в керамике на основе титанатов [145]. Была синтезирована керамика на основе титанатов легированная технецием - Synroc [146, 147, 148]. Synroc содержит 2 – 3 масс. % технеция в виде металлического сплава и оксидные фазы, такие как перовскит,  $Ca(Ti,Tc)O_3$  и рутил,  $(Ti,Tc)O_2$ . Synroc-C состоит приблизительно из 30 масс. % голландита; 30 масс. % zirconolite; 20 масс. % перовскита, и 20 масс. % титана (Ti), окислов и других фаз. Synroc-C содержит ~ 57 масс.%  $TiO_2$  и 2 масс. % металлического Ti. Скорость выщелачивания технеция составляет примерно  $10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>сутки при 70 °С, и может быть снижена за счет введения в состав Synroc переходных металлов (например Fe) [143].

В [149] был предложен другой вариант титаната для иммобилизации технеция Mg-титанат шпинель,  $Mg_2(Ti,Tc)O_4$ . Химические свойства Tc аналогичны свойствам марганца и позволяют синтезировать Tc-Mn прочные кристаллические фазы. В этом случае, Mn обеспечивает полное соосаждение технеция из раствора и способствует включению Tc в кристаллическую структуру фазы. Синтез Tc-легированной керамики на основе  $(Mn,Fe,Tc)O_x$  и  $(Zr,Mn,Tc)O_x$  представлен в [150]. Однако для иммобилизации Tc в керамическую форму отходов необходимо восстановление  $Tc^{7+}$  до  $Tc^{4+}$  в процессе синтеза.

В [151] представлен новый сорбент, слоистый титанат гидразина ЛНТ-9 [152], предназначенный для восстановительной адсорбции технеция из водного раствора. ЛНТ-9 имеет общую формулу  $(N_2H_5)1/2Ti_{1,87}O_4 \times H_2O$  и содержит 6 – 7 масс. % гидразина химически включенного в состав матрицы на основе  $TiO_2$ . Адсорбционные продукты легко преобразуются в стабильный титанат керамики путем одностадийного спекания в атмосфере аргона при 1200 °С. Данных по выщелачиванию технеция из этих матриц не представлено.

### 1.3.1.6 Фосфорно-вольфрамовые полианионы

В работе [153] рассмотрена возможность использования оксидов металлов в твердом состоянии в качестве потенциальных матриц для локализации технеция. Для этой цели использовались фосфорно-вольфрамовые производные полианиона  $\alpha$ - $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ :  $\alpha_1$ - $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$  и  $\alpha_2$ - $P_2W_{12}O_{61}^{10-}$ . Эти ионы были получены путем удаления одного из двух экваториальных W6 колец или удалением одного из двух полярных W3 областей. Как следствие, за счет наличия подобных полостей в структуре полианиона

были получены следующие соединения  $K_{7-n}H_n[Tc^VO(\alpha_1-P_2W_{17}O_{61})]$  и  $K_{7-n}H_n[Tc^VO(\alpha_2-P_2W_{12}O_{61})]$ . Далее посредством электрохимии Tc(V) входящий в состав соединения стабилизировался в состоянии Tc(IV).

### 1.3.2 Матрицы включающие технеций в металлической форме.

#### 1.3.2.1 Металлический технеций

Одной из наиболее устойчивых форм технеция является его металлическая форма. Основная кристаллическая форма металлического технеция имеет гексагональную плотноупакованную решетку. В ней каждый атом технеция окружен двенадцатью ближайшими соседями [154]. Скорость выщелачивания характерная для металлических технециевых пленок составляет  $1,3 \cdot 10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сутки) [155]. При этом на поверхности металла образуется TcO<sub>2</sub> [156]. В связи с такой устойчивостью к выщелачиванию проявляемой металлическим технецием особый интерес представляют матрицы содержащие технеций в виде металла или сплавов.

#### 1.3.2.2 Эпсилон-металл

Эпсилон-металл (ε-металл) представляет собой сплав Mo, Pd, Rh, Ru, Tc и других металлов [157]. Он образуется в процессе облучения ядерного топлива. Сплав не растворяется на стадии растворения ОЯТ и является привлекательным в качестве матрицы для локализации отходов, так как имеет естественную природу образования [158]. Композиция для ε-металлического сплава зависит от выгорания топлива (таблица 3).

Таблица 3 – Состав ε-металлического сплава в зависимости от выгорания топлива [159, 157]

[159]				[157]	[160]
Элемент	Точка плавления, °С	100 МВт/т	25 МВт/т	Исходный состав	Исходный состав
Mo	2623	18,4%	18,4%	35,4%	46%
Tc	2204	9,2%	11,2%	17,2%(Re)	-
Ru	2337	28,3%	27,1%	28%	29%
Rh	1963	3,1%	5,6%	4,7%	4%
Pd	1552	41,0%	37,6%	14,7%	21%



Исследования устойчивости сплава Mo, Ru, Rh, Pd, Tc методом длительного выщелачивания показали, что скорость выщелачивания технеция составляет  $4 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сутки) в насыщенных воздухом условиях и  $4 \cdot 10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сутки) в восстановительных условиях [160].

### 1.3.2.3 Сплавы на основе нержавеющей стали

Кольман и др. [156] изучали коррозию простых сплавов технеция с железом. Содержание Tc в сплавах составляло 0, 10, 50, 90 и 100 масс. %. Минимальная скорость коррозии наблюдается при содержании технеция 50 % и выше, при этом Fe корродирует быстрее, чем технеций [161]. В [161] металлический технеций, также его сплавы с железом (10, 50, 90 масс. % Tc) изучались с применением теории функционала плотности. Было показано, что локальное окружение атомов, располагающихся на поверхности сплава, сильно влияет на устойчивость матрицы. Возрастание локальной координации приводит к увеличению устойчивости атомов, так как увеличение количества связей с ближайшими атомами приводит к увеличению количества энергии, необходимой для растворения и удаления атома с поверхности. Окружение атома как железа, так и атома технеция, состоящее в большей мере из атомов технеция, является более инертным [162].

Первоначально идея о сплавах Tc с Mo и Zr возникла вследствие присутствия этих элементов в твердых осадках полученных при отделении рафината TRUEX процесса. В [163] для локализации Tc исследовался сплав Fe-Mo. Состав сплава: 52 масс. % Fe, 41 масс. % Mo, 7 масс. % Tc. Сплав по большей части состоит из фаз FeMo и FeMo<sub>2</sub> и интерметаллической фазы FeMo-Tc. Эта фаза связана с фазой альфа-Fe. Количество железа в фазе Fe-Mo сопоставимо с количеством, содержащимся в фазе Fe<sub>2</sub>Mo. Обе фазы весьма хрупкие и легко отделяются от железа в процессе дробления. Интерметаллическая фаза FeMo-Tc имеет орторомбическую или моноклинную структуру. Однако данные электронной дифракции подтвердили сходство фазы с гексагональной фазой Лавеса C14 MoFe<sub>2</sub> (a=4,73Å и c=7,72Å). Концентрация технеция в интерметаллической фазе меняется с 2 до 11 атомн. %. Содержание Fe и Mo относительно стабильно и соответствует мольному соотношению Fe/Mo равному 2/1 [164].

Сплавы на основе нержавеющей стали и циркония предварительно были разработаны для переработки топлива быстрых реакторов и связанных с ними отходов

[165]. Нержавеющая сталь и цирконий являются типичными компонентами оболочки ядерного топлива и присутствуют в отходах от объектов переработки топлива. В [166] за счет смешения нержавеющей стали и металлического циркония в разных пропорциях были получены два сплава. Первый сплав из нержавеющей стали с добавлением 15 масс. % циркония (SS-15Zr), второй - из циркония - с добавлением 8 масс. % нержавеющей стали (Zr-8SS) [165]. В сплаве SS-15Zr, нержавеющая сталь плавится первой и смачивает Zr, заставляя его расплавляться при более низкой температуре, чем его стандартная температура плавления 1855 °C [167]. SS-15Zr представляет собой смесь феррита железа (Fe), аустенита, железа (Fe-Y), интерметаллических сплавов Лавеса  $[Zr(Fe,Cr,Ni)_{2+x}]$  и типа  $Zr_6Fe_{23}$  [165].

Для SS-Zr сплава фаза железа обычно представляет собой смесь  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe, с небольшим содержанием хрома и никеля (таблица 4).

Таблица 4 – Состав и кристаллическая структура сплава Zr-8SS, масс. % [168]

Фаза	Кристаллическая структура	Fe	Zr	Cr	Ni
$\alpha$ -Fe	Объема-центрированная	69	0	24	4
$\gamma$ -Fe	Гране-центрированная	70	0	20	8
$[Zr(Fe,Cr,Ni)_{2+x}]$	аналогичная $MgNi_2$ и $MgCu_2$	54	24	8	11
Сплав типа $Zr_6Fe_{23}$	Аналогичный $Th_6Mn_{23}$	57	19	10	9

Соотношение  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe зависит от содержания никеля в используемой стали и от количества циркония в сплаве SS-Zr. При содержании Zr ниже 15 % фаза железа представляет собой смесь  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe, а при содержании Zr около 15 % фаза железа состоит из 100 %  $\alpha$ -Fe. При содержании в сплаве более 15 % Zr, фаза  $\gamma$ -Fe также не наблюдается, зато появляется интерметаллическая фаза  $Zr(Fe,Cr,Ni)_{2+x}$ , количество которой возрастает, с возрастанием содержания Zr. После того, как содержание Zr достигает 40 %, данная фаза становится основной (мультикомпонентой).

Состав и кристаллическая структура сплава Zr-8SS представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Состав и кристаллическая структура сплава Zr-8SS [168]

Фаза	Кристаллическая структура	Fe	Zr	Cr	Ni
$\alpha$ -Zr	Гексагональная решетка с плотной упаковкой	3	94	1,5	0,5

Продолжение таблицы 5

Фаза	Кристаллическая структура	Fe	Zr	Cr	Ni
Zr(Fe,Cr) <sub>2</sub>	Сплавы Лавеса состава AB <sub>2</sub>	42	34	21	0
Zr <sub>2</sub> (Fe,Ni)	Аналогична CuAl <sub>2</sub>	28	66	0	6

Исследование фазового состава сплава Zr-8SS показало наличие смеси  $\alpha$ -Zr, Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>, и Zr<sub>2</sub>(Fe,Ni). Основная фаза  $\alpha$ -Zr окружена составной фазой  $\alpha$ -Zr, в состав которой входит Zr<sub>2</sub>(Fe,Ni) вместе с фазой Лавеса Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>. Фаза Zr<sub>2</sub>Fe стабильна при температурах выше 775 °С, но фаза Zr<sub>2</sub>(Fe,Ni) является преимущественной в многофазной системе. Соединение Zr<sub>2</sub>Ni стабильно в системе Zr-Ni. Фаза Лавеса Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> не присутствует в системе Zr-8Fe, но является частью мультифазной системы сплава Zr-8SS.

В сплаве SS-15Zr, Tc распределяется между интерметаллической фазой (30%) и фазой железа (70 %) [167]. Содержание Tc составляет 2 масс. %, но возможно включение 10 до 20 масс. %. В сплаве Zr-8SS Tc находится в фазах Zr<sub>2</sub>(Fe,Ni) и Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>.

Проводились исследования по выщелачиванию технеция из сплавов [108]. Скорость коррозии была оценена приблизительно в 0,027 г/(м<sup>2</sup>·сутки) [104]. Измеренная скорость выщелачивания Tc составила 0,0023 г/(м<sup>2</sup>·сутки) [168].

В [169] исследовался Fe-Zr-Мо металлический сплав. Сплавы с 43Fe-16Zr-15Мо и 47SS-7Zr-22Мо были изучены с целью локализации Tc, нерастворимых осадков и осколочных переходных металлов.

В SRNL для таких целей исследовался сплав 70Zr-20Cu-10Fe [170]. При изучении чистого сплава 70Zr-20Cu-10Fe было обнаружено наличие четырех фаз (таблица 6).

Таблица 6 – Состав фаз в сплаве 70Zr-20Cu-10Fe, вес. %.

Металл	Исходное процентное содержание	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3, 4
Zr	70	77,4	78,37	65,55
Cu	20	13,2	10,48	24,99
Fe	10	9,36	11,15	11,46

Таблица 7 – Состав отходов используемых для экспериментов (нерастворимые осадки и осколочные переходные металлы), вес. %

Mo	29,25
Tc(Re)	1,57
Ru	19,92
Rh	44,34
Pd	4,93

При включении 10 вес. % отходов в состав матрицы, состав конечного сплава составил Zr63-Cu18-Fe9-Mo2,9-Rh4.4-Ru2-Pd0,5-Re(Tc)0,2 [170]. При включении 20 вес. % отходов в состав матрицы, состав конечного сплава составил Zr56-Cu16-Fe8-Mo5,8-Rh8.9-Ru4-Pd1-Re0,3. При включении 30 вес. % отходов в сплав был также рассчитан состав Zr49-Cu14-Fe7-Mo8,8-Rh13,3-Ru6-Pd1,5-Re0,5.

Большая часть Rh, Ru и Pd входит в состав в интерметаллической фазы. Ранее было предположено, что эти металлы могут образовывать интерметаллиды только с Zr и Fe. В таблице 8 представлено рассчитанное на основе двухкомпонентных фазовых диаграмм распределение элементов, входящих в состав различных фаз исходного сплава [170].

Таблица 8 – Максимальные концентрации компонентов, входящих в состав перерабатываемых отходов, в составе различных фаз исходного сплава, атомн. %

	Максимальные концентрации компонентов, атомн. %									
	Fe	Cr	Mn	Ni	Mo	Pd	Rh	Ru	Tc	Zr
$\gamma$ -Fe	-	11,9	100	100	1,7	100	3	23	30	0,7
$\alpha$ -Fe	-	100	3	5,5	24	6,5	19	4	0	0,05
Fe <sub>2</sub> M	-				33,3					66-73
FeM	-	45-50	0-100	0-100	43-57	0-100	0-100		15-66	-
ZrM <sub>2</sub>	66-73	64-69	60-80		60-67				Нет	-
ZrM	-							50	Нет	-
Zr <sub>2</sub> M	32			33		66	33		Нет	-

Также проводились исследования сплава Zr-Cu-Fe с различным содержанием Re (аналога Tc). Рений обладает низкой растворимостью в исходных интерметаллидах и

при содержании более 10 вес. % образует фазу  $ZrRe_2$ . Было показано, что рений не растворяется в фазах с высоким содержанием меди и железа.

При исследовании полученных сплавов методом рентгеноструктурного анализа было обнаружено четыре фазы присутствующие в чистом сплаве Zr-Cu-Fe и фаза  $ZrRe_2$  в сплаве с добавлением 10 вес. % рения. При более высоком содержании рения в сплаве (40 вес. %) основная фаза рения образуется при достижении растворимости (фаза 6, таблица 11).

Таблица 9 – Состав фаз определенный с помощью рентгеновской спектроскопии в сплаве с содержанием Re(Tc) 10 вес. %

	Исходное содержание	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3	Фаза 4
Zr	63	65,51	61,3	80,89	64,68
Cu	18	26,44	25,64	10,37	8,39
Fe	9	10,36	9,72	12,12	6,61
Tc(Re)	10	-	3,35	-	20,32

Таблица 10 – Состав фаз определенный с помощью рентгеновской спектроскопии в сплаве с содержанием Re(Tc) 20 вес. %

Металл	Исходное содержание	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
Zr	56	65,51	69,9	66,27
Cu	16	25,12	20,46	7,85
Fe	8	10,4	8,71	7,3
Tc(Re)	20	-	0,93	18,58

Таблица 11 – Состав фаз определенный с помощью рентгеновской спектроскопии в сплаве с содержанием Re(Tc) 30 вес. %

Металл	Исходное содержание	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3	Фаза 4	Фаза 5
Zr	49	79,99	55,57	67,35	60,06	23,49
Cu	14	9,37	18,38	7,25	2,38	-
Fe	7	11,17	7,39	5,53	5,04	4,74
Tc(Re)	30	-	18,67	19,85	32,52	70,86

Таблица 12 – Состав фаз определенный с помощью рентгеновской спектроскопии в сплаве с содержанием Re(Tc) 40 вес. %

Металл	Исходное содержание	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3	Фаза 4	Фаза 5	Фаза 6
Zr	42	77,19	57,41	65,2	22,42	20,71	2,2
Cu	12	19,7	21,24	7,11	1,51	-	-
Fe	6	2,5	7,32	3	4,91	-	-
Tc(Re)	40	-	14,03	21,7	71,16	78,49	97,77

Металлический Tc, а также разнообразные сплавы, включающие в свой состав технеций, представляют собой наиболее устойчивую и компактную форму для хранения и иммобилизации технеция на длительный период.

Как было отмечено ранее, большой интерес для локализации технеция представляют органические комплексы переходных металлов, представляющие собой большие органические катионы, способные образовывать с технецием малорастворимые соединения. Данные комплексы являются перспективными осадительными агентами, пригодными для выделения технеция из растворов ОЯТ, а присутствующий изначально в составе этих комплексов переходный металл позволяет впоследствии получить на основе осажденных соединений, после соответствующей обработки, сплав этого металла с технецием.

## 2 МЕТОДИКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ И РЕАГЕНТОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1 Методики приготовления растворов и реагентов

Для приготовления комплексов используемых в работе в качестве осадителей, а также азотнокислых и сернокислых растворов, содержащих технеций, и азотнокислых растворов, содержащих рений, были использованы реактивы классификации «хч» и «чда».

Для приготовления комплексов  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ , 3 моль о-фенантролина добавляли к 8 мл водного раствора  $\text{FeSO}_4$  или  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , содержащего 1 моль по металлу.

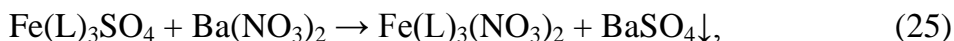
Для приготовления комплексов  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2$ , 3 моль бипиридила добавляли к 80 мл водного раствора  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  или  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , содержащего 1 моль по металлу.

Для приготовления комплексов  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{bipy})](\text{NO}_3)_2$ , и  $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{bipy})](\text{NO}_3)_2$ , 2 моль о-фенантролина и 1 моль бипиридила добавляли к 80 мл водного раствора  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  или  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , содержащего 1 моль по металлу.

Для приготовления комплексов  $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{bipy})_2](\text{NO}_3)_2$ , и  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bipy})_2](\text{NO}_3)_2$ , 1 моль о-фенантролина и 2 моль бипиридила добавляли к 80 мл водного раствора  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  или  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , содержащего 1 моль по металлу.

Также к растворам добавляли по 20 мл этилового спирта, необходимого для лучшего растворения органического лиганда.

Перевод органических комплексов железа (II) из сернокислой формы в азотнокислую осуществляли по реакции:



где L может быть или phen, или bipy, или одновременно phen и bipy, в мольных соотношениях phen/bipy равных 1/2 или 2/1.

Водный раствор азотнокислого комплекса отделяли от осадка  $\text{BaSO}_4$  центрифугированием.

Полученные растворы оставляли испаряться, после чего образовавшиеся кристаллы комплексов растворяли в дистиллированной воде.

Исходные растворы для осаждения с концентрацией Tс 0,3; 0,5 и 1 г/л готовили растворением пертехнетата калия в дистиллированной воде и в растворах с

концентрацией азотной кислоты 0,5; 1; 1,5; 2; 3 моль/л. Исходный раствор для осаждения технеция (1 г/л) в серной кислоте готовили растворением пертехнетата калия в растворах с концентрацией серной кислоты 0,5; 1; 1,5; 2; 3 моль/л.

Исходные растворы с концентрацией Re 1 г/л готовили растворением перрената калия в растворе 1 моль/л азотной кислоты.

## 2.2 Методики проведения экспериментов

Для определения растворимости комплексов, кристаллы комплекса помещали в известный объем дистиллированной воды и нагревали до необходимой температуры ( $18 \pm 2$ ,  $47 \pm 3$  и  $67 \pm 3$  °C). Через 30 минут раствор отделяли от нерастворенных кристаллов комплекса и в растворе определяли концентрацию металлов (железа или меди).

Для определения железа использовалась спектрофотометрическая методика с сульфосалициловой кислотой [171]. Для определения меди использовалась спектрофотометрическая методика с тиокарбаматом [172].

Первоначально пертехнетат-ион осаждали из растворов (температура растворов 15 – 20 °C) с концентрацией Tc 1 г/л и концентрацией азотной кислоты 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 3 моль/л добавлением концентрированного водного раствора органического комплекса железа(II)  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{bipy})](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{bipy})_2](\text{NO}_3)_2$  при условии мольного отношения комплекс/Tc при осаждении равном 1/2.

Далее, используя растворы  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  (азотнокислый ферроин) и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  (о-фенантролиновый комплекс меди(II)), осаждали технеций при мольном отношении комплекс/Tc равном 1/1, 1,5/1 при температуре 15 – 20 °C.

Также проводили осаждение Tc растворами  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  из растворов с концентрацией Tc 0,3 и 0,5 г/л с концентрацией азотной кислоты 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 3 моль/л при мольных соотношениях комплекс/Tc равных 1/2, 1/1, 1,5/1.

Проводили осаждение пертехнетат-иона из 1 моль/л азотнокислого раствора с концентрацией технеция 1 г/л при мольных соотношениях при осаждении осадитель/Tc равном 1/2, 1/1, 1,5/1 горячим раствором осадителя (45 – 50 °C и 65 – 70 °C). Также проводили выделение технеция из горячего 1 моль/л азотнокислого раствора (45 – 50 °C



и 65 – 70 °С) горячими растворами  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  (45 – 50 °С и 65 – 70 °С) при мольных отношениях комплекс/Тс равных 1/2, 1/1, 1,5/1.

Для определения содержания металлов в осадках проводили их предварительное растворение в разбавленной азотной кислоте (4 моль/л).

Определение концентрации пертехнетат-иона проводили на спектрофотометре по методике с тиомочевинной [173]. Определение железа и меди проводили по методикам [171] и [172], соответственно.

Инфракрасные (ИК) спектры полученных осадков снимались на ИК спектрометре Shimadzu в КВг в области 400 – 4000  $\text{см}^{-1}$ .

Видимые спектры технеция были получены на спектрометре AvaSpec-2048. Спектры снимались для технеция в растворе 1 моль/л азотной кислоты до добавления осадительного агента, в процессе осаждения и через 24 часа.

Дериватограммы осадков были получены на приборе Setaram Evosys в атмосфере аргона в интервале температур от 20 до 900 °С.

Для получения сплавов, фиксирующих технеций, осадки пертехнетатов офенантролиновых комплексов железа и меди по отдельности и в их смеси с диоксидом олова в массовых отношениях Тс/Sn равных 1/1 и 1/3 прокаливали в атмосфере водорода при температуре 1100 °С в течение 1 часа. Полученные матрицы проверяли на выщелачивание технеция в соответствии с [174].

Приведенные фотографии матриц были получены в обратноотраженных электронах при помощи сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN. Состав образцов определялся с помощью системы микроанализа с полупроводниковым детектором INCA Energy SEM. Фотографии осадков после прокаливания снимались на микровизоре металлографическом МИУ Vizor-MET 222.

Дифрактограммы матриц снимались на дифрактометере ДРОН–УМ1 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Режим на рентгеновской трубке: напряжение – 35 кВ, ток – 20 мА. Обработка результатов проводилась с использованием программ PDWIN. Для проведения качественного анализа использовалась картотека JCPDS.

Для измерения спектров ядерного гамма-резонанса (характеристики мессбауэровского перехода  $^{57}\text{Co}/^{57}\text{Fe}$  приведены в таблице 13, использовался спектрометр МС1104ЕМ (изготовитель – НИИ физики ЮФУ) с резонансным сцинтилляционным блоком детектирования на основе обогащенного  $^{57}\text{Fe}$  ферроцианида

калия; источник мессбауэровских гамма-квантов –  $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$  активностью  $3,7 \cdot 10^8$  Бк. Температура источника и поглотителей во время измерений составляла  $(295 \pm 2)$  К.

Таблица 13 – Характеристики мессбауэровского перехода  $^{57}\text{Fe}$

Материнский изотоп	$T_{1/2}$ , дн.	Энергия гамма-перехода, кэВ	Выход излучения, %	Время жизни уровня, нс	Естественная ширина линии (2Г), мм/с	Коэффициент внутренней конверсии
$^{57}\text{Co}$	271,74	14,4	9,16	98,3	0,194	8,18

Обработка полученных данных проводилась с использованием программ MossFit 3.2 и MossFit 3.6, разработанных в лаборатории ЯГР спектроскопии кафедры аналитической химии химического факультета СПбГУ.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился с использованием монокристалльного дифрактометра Bruker Каппа Арекс II Duo, оснащенного плоским детектором отраженных рентгеновских лучей типа CCD (прибор с зарядовой связью). Эксперимент проводился при комнатной температуре с использованием микрофокусного монохроматического  $\text{MoK}\alpha$  излучения. Дифракционные данные были обработаны и проинтегрированы в программах APEX2 и XPREP.

Н,С,N- анализ исходных комплексов и осадков проводили на приборе PerkinElmer Series II CHNS/O Elemental Analyzer 2400.

### 3 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛУЧЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ.

Были получены азотнокислые о-фенантролиновые (phen), бипиридилные (bipy) комплексы железа(II) и меди(II), а также комплексы этих металлов с мольным соотношением bipy/phen равным 1/2 и 2/1. Полученные комплексы исследовались методом ИК спектроскопии и элементного анализа. Характеристические полосы ИК-спектров полученных комплексов совпадают с представленными ранее в [175]. Также для всех комплексов были определены температуры плавления.

#### 3.1 Комплексы железа (II) с о-фенантролином и бипиридилом

##### 1. $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$

Найдено: С 56,9 %; Н 3,2 %; N 14,6 %; Fe 7,5 %

Для  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Рассчитано: С 57,1 %; Н 3,7 %; N 14,8 %; Fe 7,4 %

ИК полосы,  $\text{cm}^{-1}$ : 1325 ( $\text{NO}_3^-$ ); 510,560 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen)

$T_{\text{пл}} = 265 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

##### 2. $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2$

Найдено: С 53,9 %; Н 3,5 %; N 16,5 %; Fe 8,0 %

Для  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

Рассчитано: С 54,07 %; Н 3,9 %; N 16,8 %; Fe 8,4 %

ИК полосы,  $\text{cm}^{-1}$ : 1350 ( $\text{NO}_3^-$ ); 560 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)

$T_{\text{пл}} = 210 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

##### 3. $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{bipy})](\text{NO}_3)_2$

Найдено: С 52,7 %; Н 3,9 %; N 10,6 %; Fe 7,1 %

Для  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{bipy})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Рассчитано: С 53,1 %; Н 4,17 %; N 10,9 %; Fe 7,3 %

ИК полосы,  $\text{cm}^{-1}$ : 1335 ( $\text{NO}_3^-$ ); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)

$T_{\text{пл}} = 254 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

4.  $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{bipy})_2](\text{NO}_3)_2$

Найдено: С 44,9 %; Н 3,2 %; N 10,3 %; Fe 12,6 %

Для  $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{bipy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2,3\text{HNO}_3$

Рассчитано: С 45,1 %; Н 3,1 %; N 10,3 %; Fe 13,1 %

ИК полосы,  $\text{cm}^{-1}$ : 1325 ( $\text{NO}_3^-$ ); 560 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 510, 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)

$T_{\text{пл}} = 305 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

### 3.2 Комплексы меди (II) с о-фенантролином и бипиридилом

1.  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$

Найдено: С 50,0 %; Н 3,3 %; N 14,9 %; Cu 7,3 %

Для  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 1\text{HNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Рассчитано: С 50,1 %; Н 3,9 %; N 14,6 %; Cu 7,4 %

ИК полосы,  $\text{cm}^{-1}$ : 1325 ( $\text{NO}_3^-$ ); 510,560 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen)

$T_{\text{пл}} = 295 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

2.  $[\text{Cu}(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2$

Найдено: С 51,0 %; Н 4,4 %; N 16,27 %; Cu 8,9 %

Для  $[\text{Cu}(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Рассчитано: С 52,0 %; Н 4,0 %; N 16,2 %; Cu 9,8 %

ИК полосы,  $\text{cm}^{-1}$ : 1350 ( $\text{NO}_3^-$ ); 560 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)

$T_{\text{пл}} = 235 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

3.  $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{bipy})](\text{NO}_3)_2$

Найдено: С 53,8 %; Н 4,1 %; N 16,0 %; Cu 8,2 %

Для  $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{bipy})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$

Рассчитано: С 53,2 %; Н 3,3 %; N 16,4 %; Cu 8,3 %

ИК полосы,  $\text{cm}^{-1}$ : 1335 ( $\text{NO}_3^-$ ); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)

$T_{\text{пл}} = 335 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

4.  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bipy})_2](\text{NO}_3)_2$

Найдено: С 50,5 %; Н 3,3 %; N 15,4 %; Cu 8,4 %

Для  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bipy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Рассчитано: С 50,5 %; Н 3,4 %; N 14,7 %; Cu 8,4 %

ИК полосы, см<sup>-1</sup>: 1325 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); 560 (H<sub>2</sub>O); 510, 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)

T<sub>пл</sub> = 325 ± 5 °С

### 3.3 Растворимость комплексов в воде

Для проведения экспериментов по осаждению технеция из азотнокислых растворов водными растворами о-фенантролиновых и бипиридилных комплексов железа(II) и меди(II) была определена максимальная растворимость полученных комплексов в дистиллированной воде. Данные по растворимости о-фенантролиновых и бипиридилных комплексов железа(II) и меди(II) в зависимости от температуры представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Растворимость комплексов в воде, г/л

Комплекс	Температура раствора, °С		
	18±2	47±3	67±3
[Fe(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13,6±0,3	120,8±2,5	334,8±6,7
[Fe(phen) <sub>2</sub> (bipy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	77,3±1,5	160,9±8,0	380,3±19,0
[Fe(phen)(bipy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	29,7±0,6	130,4±6,5	350,5±17,5
[Fe(bipy) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	58,9±1,2	150,2±7,5	365,8±18,3
[Cu(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	31,1±1,5	32,0±1,6	32,5±1,6
[Cu(phen) <sub>2</sub> (bipy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120,0±2,4	140,8±7,0	160±8,0
[Cu(phen)(bipy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	74,1±1,5	79,2±3,9	79,5±4,0
[Cu(bipy) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	90,9±1,8	100,1±5,0	110,9±5,5

Растворимость полученных комплексов в воде достаточно высокая, что позволяет получать их концентрированные растворы, вследствие чего возможно проводить осаждение технеция небольшим объемом раствора осадителя, что не приводит к существенному разбавлению исходного технецийсодержащего раствора, а также к увеличению объема отходов.

## 4 ОСАЖДЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ О-ФЕНАНТРОЛИНОВЫМИ, БИПИРИДИЛЬНЫМИ И «СМЕШАННЫМИ» КОМПЛЕКСАМИ ЖЕЛЕЗА(II) И МЕДИ(II).

### 4.1 Выбор оптимального осадительного агента

Для определения оптимального осадительного агента для выделения технеция было проведено осаждение пертехнетат-иона из нейтральных ( $C_{HNO_3}$  составляет 0 моль/л) и азотнокислых растворов (0,5; 1; 1,5; 2 и 3 моль/л.) о-фенантролиновыми, бипиридилными комплексами железа(II) ( $[Fe(bipy)_3](NO_3)_2$ ,  $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ ) и меди(II) ( $[Cu(bipy)_3](NO_3)_2$ ,  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ ), а также «смешанными» комплексами (мольное соотношение  $bipy/phen$  равным 1/2 и 2/1) ( $[Fe(bipy)_2(phen)](NO_3)_2$ ,  $[Fe(bipy)(phen)_2](NO_3)_2$ ,  $[Cu(bipy)_2(phen)](NO_3)_2$ ,  $[Cu(bipy)(phen)_2](NO_3)_2$ ). Для этих комплексов были получены зависимости осаждения пертехнетат-иона от концентрации азотной кислоты в исходном растворе при мольном отношении комплекс/Тс равном 1/2 (рисунок 5).

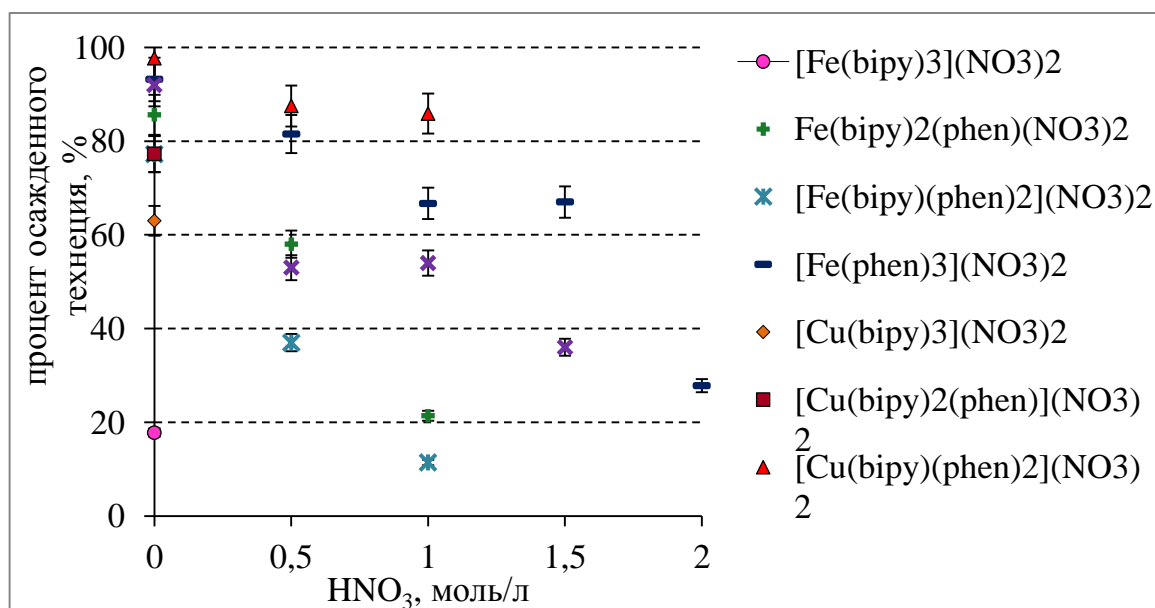


Рисунок 5 – Полнота осаждения пертехнетат-иона о-фенантролиновыми, бипиридилными и «смешанными» комплексами железа (II) и меди(II) от концентрации азотной кислоты в исходном растворе, содержащем 1 г/л технеция. Мольное отношение комплекс/Тс равно 1/2. Температура растворов 20 °С.

Для осаждения технеция из нейтрального раствора ( $C_{HNO_3}$  составляет 0 моль/л) в качестве осадителя возможно применять все комплексы, однако, наибольшую полноту

осаждения Tc показали  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$  – 98 %,  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  – 93 % и  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  – 95 %.

При осаждении технеция из растворов с разной концентрацией азотной кислоты максимальный процент осаждения  $87 \pm 2$  % соответствует комплексу  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ . Данный комплекс позволяет осаждать пертехнетат-ион из растворов с концентрацией азотной кислоты 0,5 и 1 моль/л. Было установлено, что органические комплексы Fe(II) и Cu(II) в состав которых входит bipy, вследствие большей склонности подобных комплексов к окислению, мало пригодны для осаждения технеция из растворов с концентрацией азотной кислоты более 1 моль/л.

Так как концентрация азотной кислоты в растворах ОЯТ довольно часто превышает 1 моль/л, для дальнейшего исследования были выбраны наиболее устойчивые к окислению комплексы:  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ .

#### 4.2 Влияние количества осадителя на осаждение технеция

Мольное отношение комплекс/Tc при осаждении равное 1/2 не позволяет добиться полного выделения технеция в осадок из азотнокислого раствора. На рисунках 6 и 7 представлены данные по выходу технеция в осадок в зависимости от количества осадителя (мольное соотношение комплекс/Tc) и от концентрации Tc в растворе.

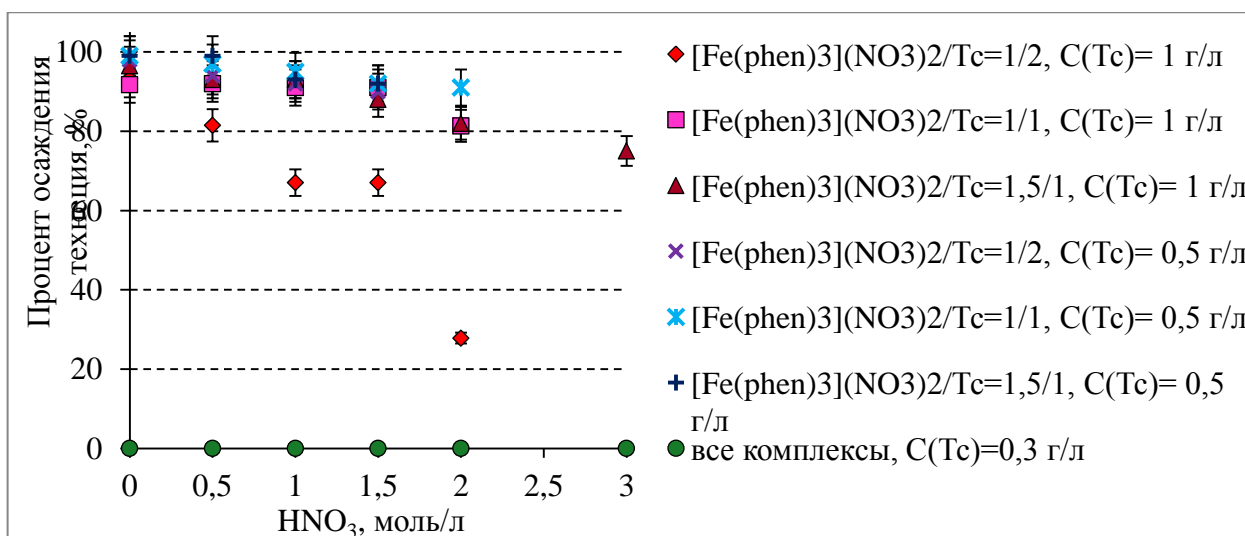


Рисунок 6 – Полнота осаждения  $\text{TcO}_4^-$  раствором  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  из раствора, содержащего 0,3; 0,5; 1 г/л технеция, в зависимости от концентрации азотной кислоты. Осаждение проводилось при мольных отношениях комплекс/Tc равных 1/2, 1/1, 1,5/1.

Температура растворов 20 °С.

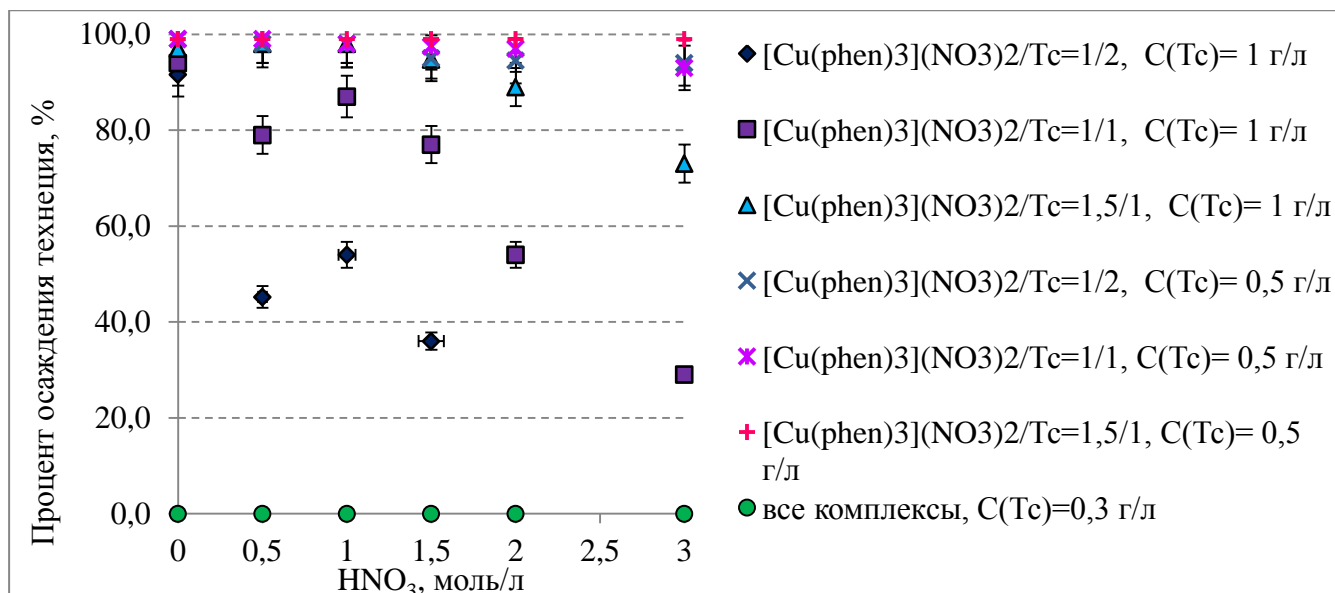


Рисунок 7 – Полнота осаждения  $TcO_4^-$  раствором  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$  из раствора, содержащего 0,3; 0,5; 1 г/л технеция, в зависимости от концентрации азотной кислоты. Осаждение проводилось при мольных отношениях комплекс/Тс равных 1/2, 1/1, 1,5/1. Температура растворов 20 °С.

При использовании в качестве осадителя раствор  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ , увеличение мольного отношения комплекс/Тс при осаждении с 1/2 до 1/1 приводит к увеличению процента осаждения технеция в 1,8 раз из растворов с концентрацией 0,5, 1 и 2 моль/л  $HNO_3$ , в 2 раза из 1,5 моль/л и 2 моль/л  $HNO_3$  растворов. Дальнейшее увеличение мольного соотношения комплекс/Тс при осаждении до 1,5/1 позволяет добиться осаждения технеция на  $98 \pm 5\%$  из нейтрального раствора ( $C_{HNO_3}$  составляет 0 моль/л) и 0,5 моль/л, 1 моль/л  $HNO_3$  растворов. Для растворов с концентрацией азотной кислоты 1,5, 2 и 3 моль/л при использовании того же осадителя и мольном отношении комплекс/Тс равного 1,5/1 выход Тс в осадок составляет 95, 90 и 75 %, соответственно.

Для азотнокислого ферроина ( $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ ) полнота осаждения технеция из 1 моль/л и 1,5 моль/л раствора азотной кислоты при увеличении мольного отношения комплекс/Тс при осаждении с 1/2 до 1/1 увеличивается в 1,4 раза и составляет 93 %, а при осаждении технеция из раствора с концентрацией азотной кислоты 2 моль/л в 2,7 раз. Увеличение мольного соотношения комплекс/Тс при осаждении до 1,5/1 не приводит к значительному увеличению процента осажденного технеция, однако, также позволяют выделять технеций из растворов с концентрацией азотной кислоты 3 моль/л.



В дальнейшем осаждение пертехнетат-иона будет проводиться из 1 моль/л азотнокислых растворов, так как данное содержание азотной кислоты часто встречается при переработке ОЯТ, а также позволяет при использовании как азотнокислого ферроина, так и азотнокислого о-фенантролинового комплекса меди(II), добиться максимальной полноты осаждения технеция.

#### 4.3 Влияние температуры растворов на осаждение технеция

Так как обычно на переработку поступают нагретые растворы ОЯТ, было изучено влияние, оказываемое температурой растворов на полноту осаждения пертехнетат-иона.

На рисунке 7 представлены данные по осаждению пертехнетат-иона горячими растворами  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  с температурой 45 – 50 °С и 65 – 70 °С из исходного азотнокислого раствора (20 – 25 °С).

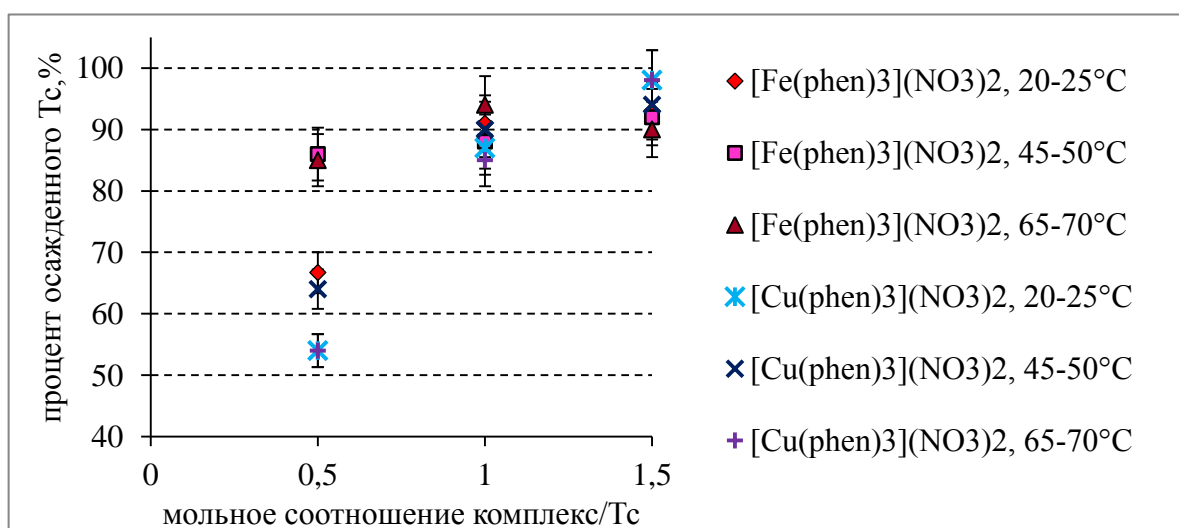


Рисунок 7 – Полнота осаждения пертехнетат-иона водными растворами  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  из 1 моль/л азотнокислого раствора (20 – 25 °С). Мольные отношения комплекс/Тс при осаждении равные 1/2, 1/1, 1,5/1. Температура раствора осадителя 20 – 25, 45 – 50 °С и 65 – 70 °С.

Увеличение температуры водного раствора азотнокислого ферроина с 20 – 25 °С до 45 – 70 °С приводит к увеличению выхода технеция в осадок в 1,3 раза при мольном отношении ферроин/Тс равном 1/2. При мольных отношениях ферроин/Тс равных 1/1, 1,5/1 процент осаждения технеция в среднем увеличивается на 5 – 10 %.

Осаждение пертехнетат-иона горячим раствором (45 – 50 °С) азотнокислого о-фенантролинового комплекса меди(II) в целом также приводит к увеличению процента

осажденного технеция, кроме случая, когда осаждение проводится при мольном отношении  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2/\text{Tc}$  равном 1/2. В данном случае процент осаждения технеция на 10 % ниже процента осаждения раствором  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  с температурой 20 – 25 °С и составляет 47 %. Уменьшение процента осажденного технеция также наблюдается при дальнейшем увеличении температуры раствора осадителя до 65 – 70 °С при мольных отношениях  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2/\text{Tc}$  равных 1/1, 1,5/1, что связано с увеличением растворимости образующихся соединений в теплом маточном растворе. Однако, это уменьшение незначительно, так как при смешении небольшого объема горячего раствора осадителя с исходным технецийсодержащим раствором с температурой 20 – 25 °С существенного увеличения температуры маточного раствора не происходит.

На рисунке 8 представлены данные по осаждению пертехнетат-иона горячими растворами (45 – 50 °С, 65 – 70 °С)  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  из нагретого до 45 – 50 °С и 65 – 70 °С исходного азотнокислого раствора.

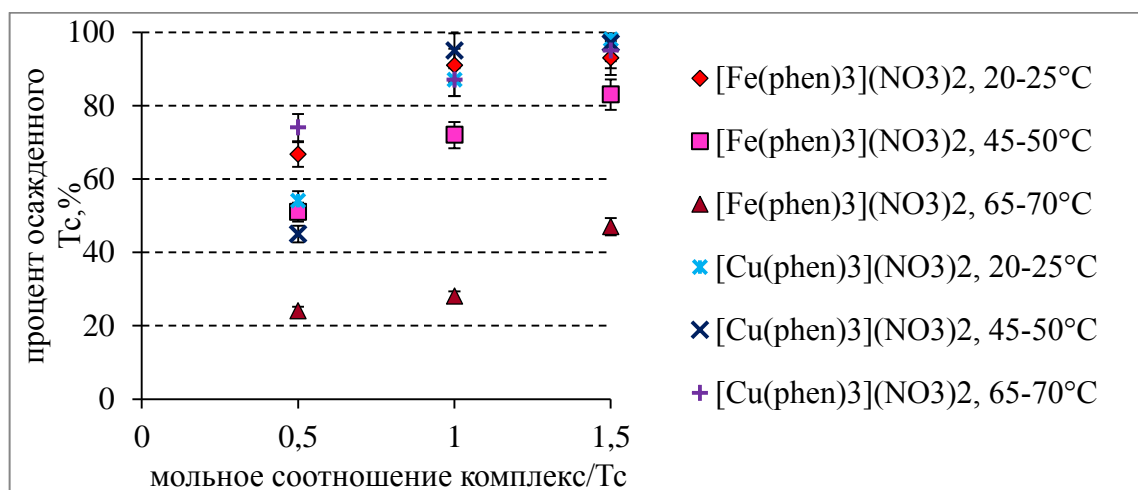


Рисунок 8 – Выход технеция в осадок при осаждении горячим раствором (45 – 70 °С) осадителя из горячего 1 моль/л азотнокислого раствора (45 – 70 °С) при разных мольных отношениях комплекс/Тс равных 1/2, 1/1, 1,5/1 в сравнении с полной осаждения технеция при температуре обоих растворов 20 – 25 °С.

При осаждении пертехнетат-иона горячим раствором азотнокислого ферроина (45 – 70 °С) из горячего исходного технецийсодержащего раствора (45 – 70 °С) выход технеция в осадок уменьшается в 1 – 1,3 раза при температуре растворов 45 – 50 °С и 2,5 – 2,8 раза при температуре растворов 65 – 70 °С по сравнению с выходом технеция в осадок с использованием растворов с температурой 20 – 25 °С.

Данный эффект связан с увеличением способности железа(II), входящего в состав осадителя, окисляться до железа(III) в горячем азотнокислом растворе, и неспособностью азотнокислого о-фенантролинового комплекса Fe(III) образовывать с пертехнетат-ионом малорастворимые соединения.

Несмотря на увеличение температуры растворов, закономерность, характеризующаяся увеличением процента осаждения технеция с ростом мольного отношения ферроин/Тс, сохраняется в пределах каждого температурного диапазона: 20 – 25 °С, 45 – 50 °С или 65 – 70 °С.

Увеличение температуры растворов при использовании в качестве осадителя  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  практически не влияет на выход технеция в осадок. С ростом мольного отношения  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2/\text{Tc}$  также наблюдается увеличение процента осаждения технеция в пределах каждого температурного диапазона: 20 – 25 °С, 45 – 50 °С или 65 – 70 °С.

#### 4.4 Влияние среды на осаждение технеция

Для подтверждения негативного влияния среды на осаждение пертехнетат-иона из азотнокислых растворов был проведен эксперимент по осаждению технеция азотнокислым ферроином и азотнокислым о-фенантролиновым комплексом меди(II) из растворов с разной концентрацией серной кислоты (рисунок 9).

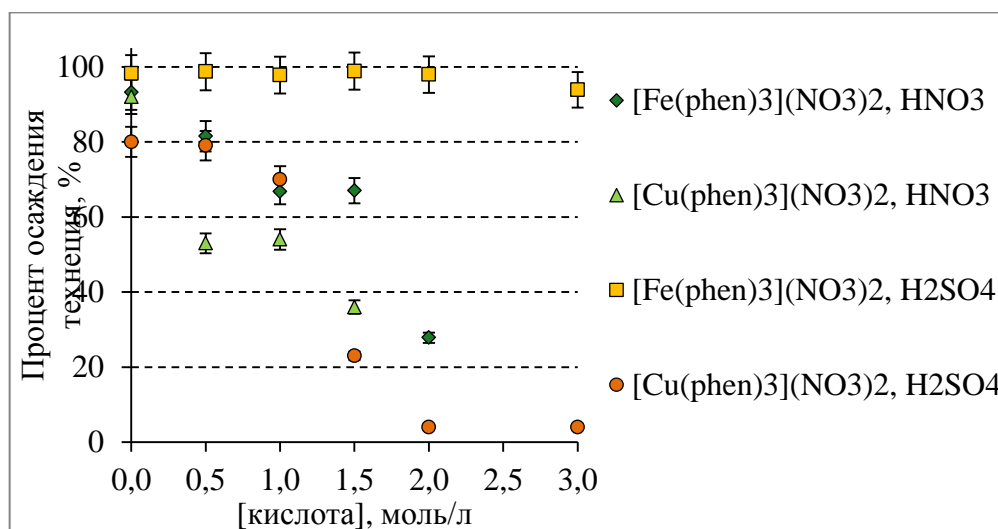


Рисунок 9 - Зависимость процента осаждения технеция при осаждении пертехнетат-иона комплексами  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  от концентрации серной и азотной кислот. Концентрация технеция в исходном растворе 1 г/л. Мольное отношение при осаждении комплекс/Тс равно 1/2.

Осаждение Tc азотнокислым ферроином при мольном отношении комплекс/Tc равном 1/2 в сернокислой среде протекает на 98 – 100 % для растворов с концентрацией серной кислоты 0,5 моль/л до 3 моль/л. Для азотнокислой среды при аналогичной концентрации кислоты процент осаждения технеция составляет 80 % и 70 % и уменьшается с увеличением концентрации кислоты в растворе. При этом в растворах с концентрацией азотной кислоты 3 моль/л и выше образование осадка не наблюдается. Это подтверждает выдвинутое ранее предположение об окислении железа(II), входящего в состав азотнокислого ферроина, в азотнокислой среде до железа(III), и неспособностью о-фенантролинового комплекса железа(III) образовывать с  $TcO_4^-$  малорастворимые соединения.

При сравнении полученных данных по осаждению технеция из сернокислых растворов о-фенантролиновым комплексом меди(II) с данными полученными ранее для азотнокислых растворов, было обнаружено, что при мольном соотношении  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2/Tc$  равном 1/2 можно осаждать Tc из растворов с концентрацией серной кислоты 2 и 3 моль/л, что не характерно для растворов с аналогичным содержанием азотной кислоты. Данный эффект скорее всего обусловлен меньшей растворимостью пертехнетата о-фенантролинового комплекса меди(II) в растворах, содержащих серную кислоту.

#### **4.5 Определение оптимальных условий осаждения технеция о-фенантролиновыми комплексами железа(II) и меди(II)**

Изменение условий осаждения таких, как мольное соотношение комплекс/Tc при осаждении и температура исходного технецийсодержащего раствора и раствора осадителя, существенно влияют на полноту осаждения технеция. Однако, варьируя эти критерии, можно добиться наиболее полного осаждения пертехнетат-иона из растворов с разным содержанием азотной кислоты.

На основе полученных данных в таблицах 15 и 16 представлены условия, при которых можно достичь максимальной полноты осаждения технеция (более 90 %).

Таблица 15 – Данные по максимальному выходу технеция, характерному для осаждения пертехнетат-иона растворами  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  (20 – 25 °С) при разных мольных отношениях комплекс/Тс при осаждении и разной концентрации азотной кислоты в исходном растворе

Осадитель	Т растворов, °С	мольное соотношение комплекс/Ме	HNO <sub>3</sub> в исходном растворе, моль/л							
			0		0,5		1		1,5	
			Тс	Ос.	Тс	Ос.	Тс	Ос.	Тс	Ос.
$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$	20 – 25	1/2	<b>97±2,0</b>	<b>68±2,0</b>	-	-	-	-	-	-
		1/1	<b>95±2,0</b>	<b>76±2,0</b>	<b>95±2,0</b>	<b>70±2,0</b>	<b>95±2,0</b>	<b>72±2,0</b>	92±2,0	69±2,0
		1,5/1	97±2,0	32±0,5	92±2,0	40±0,5	93±2,0	34±0,5		
$[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$	20 – 25	1/2	<b>97±2,0</b>	<b>93±2,0</b>	-	-	-	-	-	-
		1/1	97±2,0	49±2,0	-	-	-	-	-	-
		1,5/1	99±2,0	62±2,0	<b>97±2,0</b>	<b>90±2,0</b>	<b>98±2,0</b>	<b>85±2,0</b>	<b>97±2,0</b>	<b>90±2,0</b>

Таблица 16 – Данные по максимальному выходу технеция, характерному для осаждения пертехнетат-иона растворами  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  (20 – 25, 45 – 50, 60 – 70 °С) при разных мольных соотношениях комплекс/Тс при осаждении из нагретого 1 моль/л HNO<sub>3</sub> раствора (45 – 50, 65 – 70 °С)

Осадитель	Т исходного раствора, °С	Т раствора осадителя, °С	мольное соотношение комплекс/Ме	HNO <sub>3</sub> в исходном растворе, моль/л	
				1	
				Тс	Ос.
$\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$	20 – 25	45 – 50	1/1	95±2,0	48±2,0
			1,5/1	<b>95±2,0</b>	<b>72±2,0</b>
		65 – 70	1,5/1	92±2,0	47±2,0
$[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$	20 – 25	45 – 50	1/2	<b>98±2,0</b>	<b>77±2,0</b>
			1/1	<b>95±2,0</b>	<b>73±2,0</b>
			1,5/1	95±2,0	47±2,0
		65 – 70	1,5/1	95±2,0	50±2,0
	45 – 50	45 – 50	1/1	93±2,0	63±2,0
			1,5/1	95±2,0	43±2,0
		65 – 70	65 – 70	1,5/1	98±2,0

Варьируя такие условия осаждения, как мольное соотношение комплекс/Тс при осаждении и температуру исходного технецийсодержащего раствора и раствора осадителя, можно добиться высокого процента осаждения технеция. Другим немаловажным критерием оценки процесса осаждения технеция является выход осадителя в осадок. Присутствие большого количества осадителя в маточном растворе в дальнейшем может затруднить его переработку.

В таблицах 15 и 16 приведены данные по выходу технеция и осадителя в осадок. Максимального выхода технеция ( $95 \pm 2\%$ ) и осадителя (более  $70 \pm 2\%$ ) в осадок можно добиться при использовании в качестве осадителя азотнокислого ферроина. Для этого необходимо осаждать технеций из нейтральных растворов ( $20 - 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) в условиях мольных соотношений ферроин/Тс равных 1/2 или 1/1. Также максимального выхода технеция ( $95 \pm 2\%$ ) и осадителя (более  $70 \pm 2\%$ ) в осадок можно добиться при осаждении технеция из растворов ( $20 - 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) с концентрацией азотной кислоты 0,5, 1, 1,5/1, при этом мольное соотношение ферроин/Тс должно быть равно 1/1. Также максимального выхода технеция ( $95 \pm 2\%$ ) и осадителя (более  $70 \pm 2\%$ ) в осадок можно добиться осаждением пертехнетат-иона из 1 моль/л азотнокислого раствора горячим раствором азотнокислого ферроина ( $45 - 50\text{ }^\circ\text{C}$ ) при мольном соотношении ферроин/Тс равном 1,5/1.

При использовании в качестве осадителя азотнокислого о-фенантролинового комплекса меди(II) максимальный выход технеция (более  $95 \pm 2\%$ ) и осадителя (более  $85 \pm 2\%$ ) в осадок можно получить при осаждении технеция из нейтральных растворов ( $20 - 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) при мольном соотношении  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2/\text{Tc}$  равном 1/2 и из растворов с концентрацией  $\text{HNO}_3$  0,5, 1, 1,5 моль/л ( $20 - 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) при мольном соотношении  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2/\text{Tc}$  равном 1,5/1.

Таким образом, оптимальными условиями осаждения технеция водными растворами комплексов  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  являются все условия, при которых возможно достичь максимального выхода в осадок, как технеция, так и осадителя.

## 5 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ

### 5.1 Изучение состава осадков при помощи элементного анализа и инфракрасной спектроскопии

Для всех осадков, полученных в разных условиях осаждением пертехнетат-иона водными растворами  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  методом элементного анализа, были определены мольные соотношения  $\text{Me}/\text{Tc}$  (таблицы 17 и 18). Предварительно все осадки перетирались для усреднения их состава.

Таблица 17 – Мольные соотношения  $\text{Me}/\text{Tc}$  в осадках, полученных при осаждении пертехнетат-иона растворами  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  (20 – 25 °С) из растворов с разной концентрацией азотной кислоты (20 – 25 °С) и разным мольном соотношении комплекс/ $\text{Tc}$

Осадитель	Т растворов, °С	Мольное соотношение комплекс/ $\text{Tc}$	$\text{HNO}_3$ в исходном растворе, моль/л					
			0	0,5	1	1,5	2	3
$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$	20 – 25	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
$[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$	20 – 25	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

Таблица 18 – Мольные соотношения  $\text{Me}/\text{Tc}$  в осадках, полученных при осаждении пертехнетат-иона растворами  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  (20 – 25, 45 – 50, 65 – 70 °С) из 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  (45 – 50, 65 – 70 °С) и разным мольном соотношении комплекс/ $\text{Tc}$

Осадитель	Т исходного раствора, °С	Т раствора осадителя, °С	Мольное соотношение комплекс/ $\text{Tc}$	Мольное соотношение $\text{Me}/\text{Tc}$
$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$	20 – 25	45 – 50	1/2	0,7±0,03
			1/1	0,8±0,04
			1,5/1	1,8±0,09

Продолжение таблицы 18

Осадитель	Т исходного раствора, °С	Т раствора осадителя, °С	Мольное соотношение комплекс/Тс	Мольное соотношение Ме/Тс
[Fe(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20 – 25	65 – 70	1/2	0,8±0,04
			1/1	0,8±0,04
			1,5/1	2,0±0,10
	45 – 50	45 – 50	1/2	0,6±0,03
			1/1	0,5±0,02
			1,5/1	1,0±0,05
	6 – 70	65 – 70	1/2	0,5±0,02
			1/1	0,5±0,02
			1,5/1	0,5±0,02
[Cu(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20 – 25	45 – 50	1/2	0,5±0,02
			1/1	0,6±0,03
			1,5/1	0,8±0,04
		65 – 70	1/2	0,5±0,02
			1/1	0,5±0,02
			1,5/1	0,8±0,04
	45 – 50	45 – 50	1/2	0,5±0,02
			1/1	1,4±0,07
			1,5/1	1,2±0,06
	65 – 70	65 – 70	1/2	0,6±0,03
			1/1	0,8±0,04
			1,5/1	0,9±0,05

Практически для всех полученных осадков наблюдается увеличение мольного соотношения Ме/Тс при увеличении концентрации азотной кислоты в исходном растворе. Максимальное значение мольного соотношения Ме/Тс характерно для осадков, полученных при осаждении технеция из растворов с концентрацией HNO<sub>3</sub> 1 моль/л. Дальнейшее увеличение содержания азотной кислоты в растворе приводит к понижению мольного соотношения Ме/Тс в осадке, что обусловлено увеличением соосаждения нитрат-иона с пертехнетат-ионом.



При увеличении мольного соотношения комплекс/Тс при осаждении с 1/2 до 1,5/1 мольное соотношение Ме/Тс в осадках увеличивается, что также связано с увеличением соосаждения  $\text{NO}_3^-$  с  $\text{TcO}_4^-$ .

При использовании в качестве осадителя водного раствора  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  увеличение температуры раствора осадителя с 20 – 25 °С до 45 – 70 °С и температуры обоих растворов с 20 – 25 °С до 45 – 50 °С приводит к увеличению мольного соотношения Fe/Тс в осадке. Однако, при увеличении температуры раствора осадителя и исходного раствора до 65 – 70 °С мольное соотношение Ме/Тс в осадке уменьшается, что связано с увеличением растворимости соединений, содержащих большое количество нитрат-иона в горячем маточном растворе.

При использовании в качестве осадителя водного раствора  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  увеличение температуры раствора осадителя приводит к понижению мольного соотношения металлов Cu/Тс в осадке, что также обусловлено увеличением растворимости соединений, содержащих в своем составе больше нитрат-иона, чем пертехнетат-иона. Увеличение температуры как исходного технецийсодержащего раствора, так и раствора осадителя с 20 – 25 °С до 45 – 50 °С, положительно сказывается на соосаждении пертехнетат и нитрат-ионов, что приводит к увеличению мольного соотношения Cu/Тс в осадке. Дальнейшее увеличение температуры обоих растворов до 65 – 70 °С опять сопровождается понижением мольного соотношения Cu/Тс в осадке.

Все полученные осадки изучались методом ИК спектроскопии. В таблицах 19 и 20 представлены данные полученные методом ИК спектроскопии для осадков, образовавшихся при осаждении пертехнетат-иона азотнокислым ферроином и азотнокислым о-фенантролиновым комплексом меди(II).

Таблица 19 – Характеристические частоты связей соединений, содержащихся в осадках, полученных осаждением пертехнетат-иона азотнокислым ферроином

Условия осаждения				Характеристические полосы, см <sup>-1</sup>
Мольное соотношение комплекс/Тс при осаждении	Концентрация кислоты в исходном растворе, моль/л	Т раствора осадителя, °С	Т исходного раствора, °С	
1/2	0	15 – 20	15 – 20	430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1420, 1585, 1650
	0,5			430, 650, 725, 810, 900, 1300, 1385, 1520, 1575, 1650, 1702, 1725
	1			430, 650, 725, 810, 900, 1300, 1385, 1650, 1725, 1520, 1575, 1702
	1,5			430, 650, 725, 810, 900, 1300, 1385, 1585, 1650, 1725, 1520, 1575, 1702
1/1	0	15 – 20	15 – 20	430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1420, 1585, 1650
	0,5			430, 650, 725, 900, 1300, 1385, 1575, 1585, 1650, 1702
	1			430, 650, 725, 900, 1300, 1385, 1575, 1585, 1650, 1702
	1,5			430, 650, 725, 900, 1300, 1385, 1575, 1585, 1650, 1702
	2			430, 650, 725, 900, 1300, 1385, 1575, 1585, 1650, 1702

Продолжение таблицы 19

Условия осаждения				
Мольное соотношение комплекс/Тс при осаждении	Концентрация кислоты в исходном растворе, моль/л	Т раствора осадителя, °С	Т исходного раствора, °С	Характеристические полосы, см <sup>-1</sup>
1,5/1	0	15 – 20	15 – 20	430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1420, 1585, 1650
	0,5			430, 650, 725, 900, 1300, 1385, 1575, 1585, 1650, 1702
	1			430, 650, 725, 900, 1300, 1385, 1575, 1585, 1650, 1700
	1,5			430, 650, 725, 900, 1300, 1385, 1575, 1585, 1650, 1702
	2			430, 650, 725, 900, 1300, 1385, 1575, 1585, 1650, 1702
1/2	1	45 – 50	15 – 20	430, 650, 725, 845, 900, 1385, 1425, 1585, 1650, 1702
1/1				430, 650, 725, 850, 900, 1300, 1385, 1525, 1560, 1585, 1650, 1702
1,5/1				430, 650, 730, 810, 845, 900, 1385, 1425, 1510, 1560, 1585, 1650, 1702
1/2	1	65 – 70	15 – 20	430, 650, 725, 810, 840, 900, 1385, 1420, 1520, 1575, 1585, 1650, 1700

Продолжение таблицы 19

Условия осаждения				Характеристические полосы, см <sup>-1</sup>
Мольное соотношение комплекс/Тс при осаждении	Концентрация кислоты в исходном растворе, моль/л	Т раствора осадителя, °С	Т исходного раствора, °С	
1/1	1	65 – 70	15 – 20	430, 650, 725, 810,840,900, 1385, 1420, 1520, 1575, 1585,1650, 1702
1,5/1				430, 650, 725, 810,840,900, 1385, 1420, 1520, 1575,1585, 1650, 1702
1/2	1	45 – 50	45 – 50	430, 650, 725, 840,900, 1385, 1420, 1520, 1575, 1585, 1650, 1700
1/1				430, 650, 725, 840,900, 1385, 1420, 1520, 1575, 1585, 1650, 1700
1,5/1				430, 650, 725, 840,900,1385, 1420, 1520, 1575, 1585, 1650, 1702
1/2	1	65 – 70	65 – 70	430, 650, 725, 850,900, 1300,1385, 1425, 1520, 1575, 1585, 1650, 1702
1/1				430, 650, 725, 850,900, 1300,1385, 1425, 1575, 1585, 1650, 1702
1,5/1				430, 650, 725, 850,900, 1300,1385, 1425, 1520, 1575, 1585, 1650, 1702
1/2	1 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	15 – 20	15 – 20	430, 650, 609, 710, 770, 850, 900, 970, 1010, 1050, 1090, 1144, 1190, 1240, 1340, 1440, 1520, 1585, 1650

Таблица 20 – Характеристические частоты связей соединений, содержащихся в осадках, полученных осаждением пертехнетат-иона азотнокислым о-фенантролиновым комплексом меди(II)

Условия осаждения				Характеристические полосы, см <sup>-1</sup>
Мольное соотношение комплекс/Тс при осаждении	Концентрация кислоты в исходном растворе, моль/л	Т раствора осадителя, °С	Т исходного раствора, °С	
1/2	0	15 – 20	15 – 20	430, 650, 725, 850, 900, 1300, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
	0,5			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
	1			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1650
	1,5			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1/1	0	15 – 20	15 – 20	430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
	0,5			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
	1			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
	1,5			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650

Продолжение таблицы 20

Условия осаждения				Характеристические полосы, см <sup>-1</sup>
Мольное соотношение комплекс/Тс при осаждении	Концентрация кислоты в исходном растворе, моль/л	Т раствора осадителя, °С	Т исходного раствора, °С	
1/1	2	15 – 20	15 – 20	430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
	3			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1,5/1	0	15 – 20	15 – 20	430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
	0,5			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
	1			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
	1,5			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
	2			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
	3			430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1/2	1	45 – 50	15 – 20	430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650

Продолжение таблицы 20

Условия осаждения				Характеристические полосы, см <sup>-1</sup> 1
Мольное соотношение комплекс/Тс при осаждении	Концентрация кислоты в исходном растворе, моль/л	Т раствора осадителя, °С	Т исходного раствора, °С	
1/1	1	45 – 50	15 – 20	430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1,5/1				430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1/2	1	65 – 70	15 – 20	430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1/1				430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1,5/1				430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1/2	1	45 – 50	45 – 50	430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1/1				430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1,5/1				430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1/2	1	65 – 70	65 – 70	430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1/1				430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1,5/1				430, 650, 725, 850, 900, 1385, 1430, 1525, 1585, 1650
1/2	1 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	15 – 20	15 – 20	430, 650, 609, 710, 770, 850, 900, 970, 1010, 1050, 1090, 1144, 1190, 1240, 1340, 1440, 1520, 1585, 1650

Характеристическая полоса в области  $900\text{ см}^{-1}$  характерна для  $\text{TcO}_4^-$  [106], полосы в области  $725, 810, 845, 850, 1420, 1425, 1430, 1520, 1525\text{ см}^{-1}$  характерны для связанного о-фенантролина [176, 177, 178]. Наличие обертонов в области  $430, 651, 1575, 1585\text{ см}^{-1}$ , а также широкий пик в области  $1650\text{ см}^{-1}$  [179] говорят о присутствии кристаллизационной воды в составе осадка. Также на спектрах всех полученных осаждением малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) присутствует полоса в области  $1385\text{ см}^{-1}$ , характерная для нитрат-иона [179]. На ИК спектрах пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), полученных осаждением технеция из растворов с серной кислотой, присутствуют полосы в области  $609, 1050, 1144\text{ см}^{-1}$ , характерные для связанной группы  $\text{SO}_4^{2-}$ . При рассмотрении возможности восстановления технеция азотнокислым ферроином полос, характерных для восстановленного технеция(IV), на ИК спектрах полученных соединений не наблюдалось.

Единственным отличием ИК спектров пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) от пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Cu(II), является наличие полосы в области  $1702\text{ см}^{-1}$ , которая не может быть отнесена ни к одному из соединений, присутствующих в исследуемых системах (таблица 21). Также данная полоса не характерна для  $\text{TcO}_2$ , что говорит об отсутствии процесса восстановления пертехнетат-иона азотнокислым ферроином за счет входящего в его состав Fe(II).

Таблица 21 – Характеристические частоты связей различных соединений, которые могут входить в состав раствора осадителя и/или исходного раствора

Характерные ИК полосы, $\text{см}^{-1}$	Соединение	Источник
890(sh), 908(vs)	$\text{KTcO}_4$	[176]
725, 850, 1125-1250, 1400-1650	Phen	[176, 177]
725, 845, 1420, 1510	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	[178]
900-950	$\text{TcO}_2$	[106]

## 5.2 Изучение состава и структуры пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II)

Очевидно, что мольное соотношение металлов в осаждающихся малорастворимых соединениях сильно зависит от условий осаждения (например,



количества осадителя и температуры раствора), и как следствие, соединения имеют переменный состав.

Полученные экспериментальные данные показали, что ИК спектры всех пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II), оказались практически идентичны, поэтому для иллюстрации на рисунке 10 приведен только один из зарегистрированных ИК спектров.

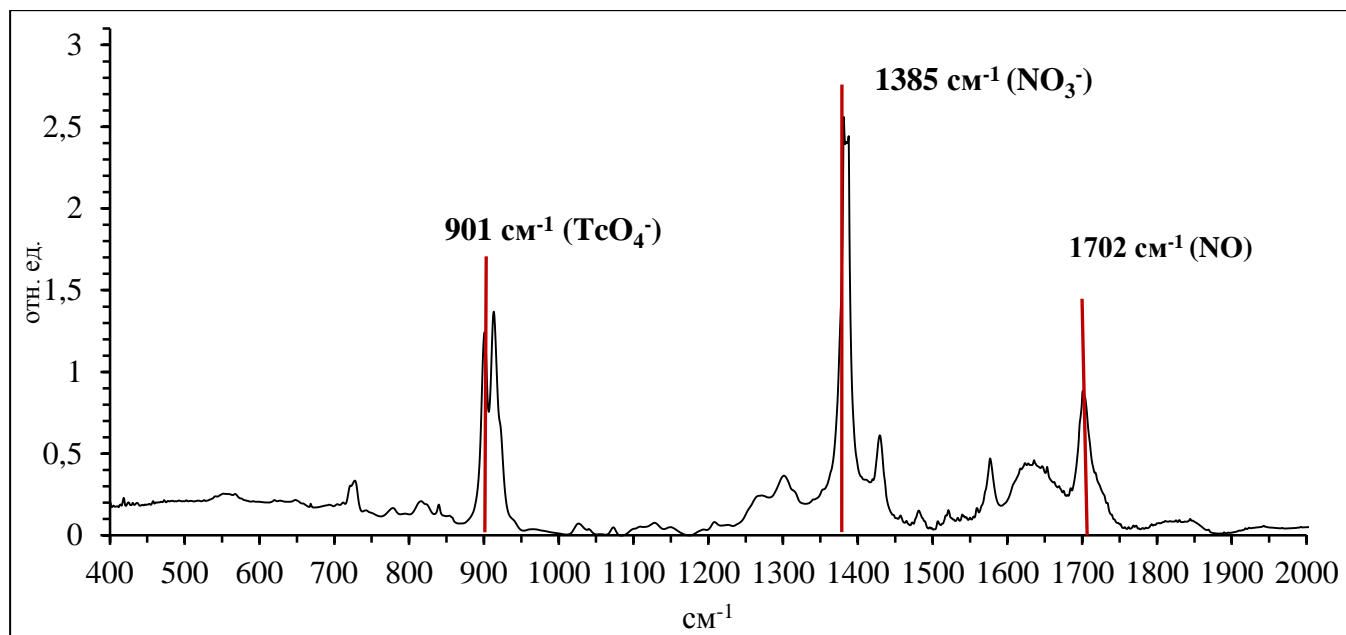


Рисунок 10 – ИК спектр пертехнетата о-фенантролинового комплексов Fe(II), полученного при осаждении технеция из 1 моль/л раствора азотной кислоты азотнокислым ферроином. Мольное соотношение ферроин/Тс равно 1/2. Температура растворов 20 – 25 °С.

На приведенном спектре соединения хорошо видна полоса, характерная для нитрат-иона в области  $1385 \text{ cm}^{-1}$ , а так же полоса, характерная для пертехнетат-иона с длиной волны равной  $901 \text{ cm}^{-1}$ . Наличие обертонов в области от 400 до  $700 \text{ cm}^{-1}$ , а также широкий пик в области  $1650 \text{ cm}^{-1}$  говорят о присутствии кристаллизационной воды. Полосы при 725, 855, 1100 – 1350, 1425 – 1600  $\text{cm}^{-1}$  принадлежат связанному о-фенантролину [180]. Так же на спектре присутствует полоса в области  $1702 \text{ cm}^{-1}$ .

Известно, что ИК спектры всех комплексов  $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$  содержат полосы в области 1400 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ , которые связаны с колебаниями кольца ( $\nu_{\text{CC}}$  и  $\nu_{\text{CN}}$ ). Характерными являются частоты колебаний при 1510, 1600 и 1420  $\text{cm}^{-1}$ . Первые две полосы обычно представляют собой дуплеты или триплеты. Также для трис-комплексов  $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$  характерны полосы в области 600 – 900  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса 725  $\text{cm}^{-1}$  соответствует

перемещению атомов водорода перпендикулярно плоскости гетероциклических колец, и полоса  $845\text{ см}^{-1}$  соответствует водороду центрального кольца.

Из сравнения ИК спектра осадка (рисунок 10) с литературными данными (таблица 21) видно, что характерной особенностью полученных нами спектров является появление полосы колебаний в области  $1702\text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что данный пик не относится к восстановленным формам технеция, которые по большому счету могут образоваться при окислении железа(II), входящего в состав азотнокислого ферроина (например  $\text{TcO}_2$ , таблица 21). Для изучения возможности принадлежности полосы в области  $1702\text{ см}^{-1}$  к частотам колебаний, характерным для нитрат-иона входящего в состав комплекса, был проанализирован ИК спектр  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ , однако, данная полоса на спектре также отсутствует [175].

Согласно данным, приведенным в [181, 182], полоса в области от  $1600 - 1940\text{ см}^{-1}$  может относиться к координированной NO группе, а в [183] показана возможность образования NO в процессе электрохимического восстановления  $\text{HNO}_2$  в присутствии трис-5-амино-1,10-фенантролинового комплекса железа(II). Кроме того известно, что азотная кислота восстанавливается в присутствии технеция с образованием в растворе азотистой кислоты, и, вероятно, как следствие, образованием NO [31, 184, 185, 186]. Таким образом, исходя из набора компонентов исследуемых систем и учитывая данные работ [182, 183, 184], можно предположить, что технеций будет способствовать образованию нитрозильных комплексов железа в исследуемой системе ферроин – пертехнетат-ион –  $\text{HNO}_3$ .

На рисунке 11 представлен ИК спектр хорошо изученного моонитрозильного комплекса  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [185], в котором полоса, принадлежащая координированной NO группе, лежит в области  $1620\text{ см}^{-1}$  [182].

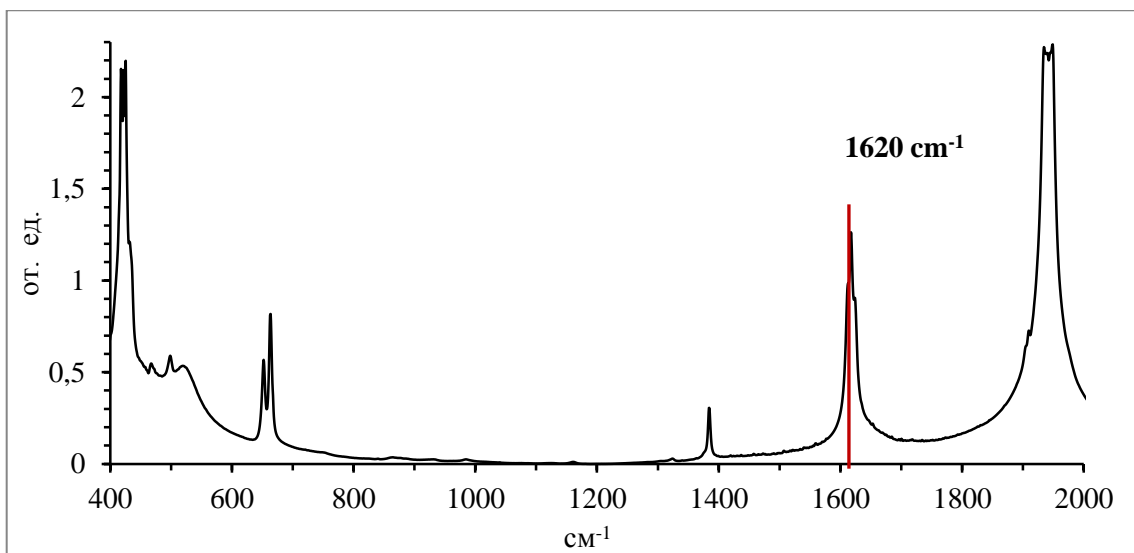


Рисунок 11 – ИК спектр  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [15].

Согласно [182, 183, 187], полоса координированной NO группы может смещаться в широком диапазоне частот в зависимости от формы существования самой NO группы, типа центрального атома металла, набора других координированных лигандов и т.д. В соответствии с теорией поля лигандов любые изменения в структуре соединения: от длин связей до непосредственно состава соединения, должны отражаться на его ИК спектрах.

Известно, что в молекуле азотнокислого ферроина центральный атом железа имеет октаэдрическое окружение, состоящее из трех молекул о-фенантролина [187] и характеризуется координационным числом 6. Учитывая тот факт, что ИК спектры азотнокислого ферроина [178] и полученных нами осадков достаточно близки, можно предположить, что во всех случаях, даже при возможном изменении лигандного окружения железа(II), подобная координация соединений входящих в состав осадка сохраняется. Известно, что в октаэдрическом комплексе  $\text{Mn}(\text{CN})_5(\text{NO})^{3-}$  ИК полоса, характерная для координированной NO группы, лежит в области  $1700 \text{ cm}^{-1}$  [182, 188]. В данном случае связь Me-N-O является линейной [189], либо возможно ее незначительное отклонение ( $\text{max}$  в  $9^\circ$ ). Однако если считать, что NO группа в октаэдрическом комплексе занимает одно координационное место, а молекула о-фенантролина слишком массивна, чтобы находиться в мостиковом положении, то вполне вероятно, что происходит полное отщепление одной из молекул о-фенантролина с его последующим переходом во внешнюю координационную сферу и с

освобождением второй вакансии, которая может быть занята молекулой другого лиганда (например растворителя).

Известно, что в ряде комплексов Fe(II) наблюдаются переходы между высокоспиновыми и низкоспиновыми состояниями [190]. Переход от высокоспинового комплекса к низкоспиновому осуществляется по уравнению  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  [191], и, соответственно, в таком высокоспиновом состоянии можно предположить возможность замещения одной молекулы о-фенантролина на нитрозил-ион и лиганд (воду) с сохранением исходной октаэдрической координации комплекса.

Пример комплекса  $\text{K}_2[\text{Re}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot (\text{Phen})_6 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ , в котором о-фенантролин находится во внешней сфере, приведен в работе.[192]

Если рассматривать вопрос смещения полосы в сторону больших или меньших длин волн, то здесь огромное влияние может оказывать как природа самих лигандов, помимо NO группы, так и влияние состава раствора, в котором был получен исследуемый комплекс или регистрировались ИК спектры. В [193] для комплексов  $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{n-Bu})_3](\text{CO})$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{PMe}_2\text{Ph}](\text{CO})$  и  $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{Pet}_2\text{Ph}](\text{CO})$  частоты колебаний, характерные для NO групп, составляют  $1704 \text{ см}^{-1}$ ,  $1708 \text{ см}^{-1}$  и  $1706 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Для комплексов  $[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}(\text{OMe})_2(\text{phen})] \cdot \text{MeOH}$ ,  $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}(\text{OMe})_2(\text{phen})$  полоса характерная для NO находится в диапазоне  $1610\text{--}1625 \text{ см}^{-1}$  [194], для комплексов  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{NO})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$  и  $[\text{RuCl}(\text{15NO})(\text{dcupe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$  в области  $1638 \text{ см}^{-1}$  [195] и  $1852 \text{ см}^{-1}$  [196] соответственно. На ИК спектрах соединений  $[\text{Mn}(\text{PaPy}_2\text{Q})(\text{NO})]\text{ClO}_4$ , где  $\text{PaPy}_2\text{Q}$  ион N,N-ди(2-пиридилметил)амин-N-этил-2-хинолинкарбоксамида,  $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{bipy})]$  (1a),  $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{terpy})]$  (2a), и  $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{phen})]$  (3a) полоса характерная для координированной нитрозильной группы лежит в областях  $1725 \text{ см}^{-1}$  [197],  $1684 \text{ см}^{-1}$  и  $1619 \text{ см}^{-1}$  для 1a,  $1688 \text{ см}^{-1}$  и  $1621 \text{ см}^{-1}$  для 2a, а также  $1686 \text{ см}^{-1}$  и  $1614 \text{ см}^{-1}$  для 1c [198].

Смещение полосы в сторону меньших длин волн, т.е. понижение частот колебаний NO группы с  $1766 \text{ см}^{-1}$  для  $(\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$  и  $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{PPh}_3](\text{CO}))$  и до  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$  для  $(\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{PMe}_2\text{Ph}](\text{CO})$  и  $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{Pet}_2\text{Ph}](\text{CO}))$  связано с повышением электронной плотности на атоме железа, то есть с усилением обратной донорно-акцепторной связи за счет сдвига электронов с заполненных d-орбиталей металла на вакантные несвязывающие орбитали NO группы, что в итоге приводит к ослаблению NO связи [194]. Исходя из этого, присутствующий в комплексе о-фенантролин, в состав

которого входят два азота, вероятно должен воздействовать на NO группу аналогичным образом.

### 5.2.1 Влияние присутствия маточного раствора в процессе сушки осадка на образование нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II)

Более подробно был рассмотрен процесс высушивания образующихся пертехнетатов о-фенантролинового комплекса Fe(II). Для этого в процессе осаждения одна часть осадка высушивалась на воздухе после центрифугирования (т.е. с неполным отделением маточного раствора) – Образец II, а другая часть на стеклянном фильтре под вакуумом (т.е. с полным отделением маточного раствора) – Образец I. ИК спектры осадков полученных при сушке этими способами приведены на рисунке 12.

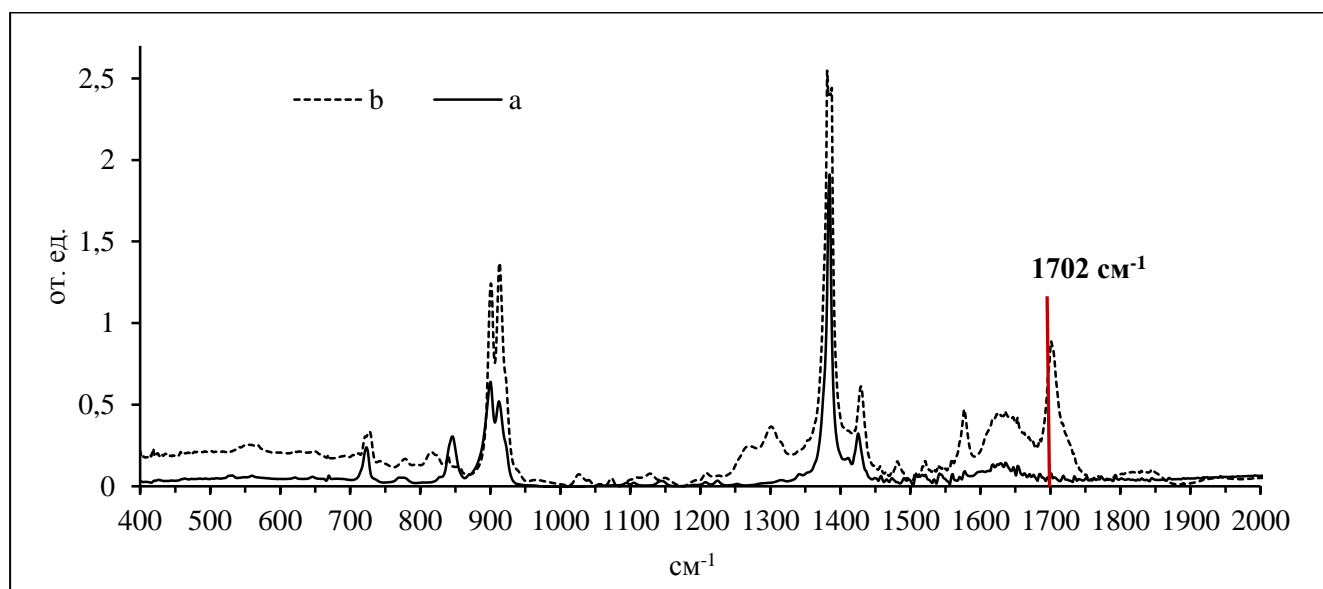


Рисунок 12 – ИК спектры осадков, полученных при мольном соотношении ферроин/Тс равном 1/2 и температуре растворов 25 °С из 1 моль/л азотной кислоты.

(a)- Образец I, (b)– Образец II.

На представленных спектрах хорошо видно, что именно в составе части осадка, высушенной на воздухе в присутствии маточного раствора, появляется полоса 1702 см<sup>-1</sup> характерная для NO группы.

Исходя из данных полученных методом ИК спектроскопии, очевидно, что при осаждении пертехнетат-иона из азотнокислых растворов азотнокислым ферроином первоначально образуется осадок, не содержащий в своем составе NO (Образец II - часть осадка, высушенная на стеклянном фильтре под вакуумом с полным отделением маточного раствора). Под действием некоторых химических процессов протекающих

при высушивании этой части осадка в присутствии маточного раствора в составе осажденного соединения появляется NO, то есть образуется уже нитрозилсодержащий пертехнетат о-фенантролинового комплекса Fe(II) (Образец II).

### 5.2.2 Влияние технеция на образование нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II)

Так как известно, что пертехнетат-ион в присутствии азотной кислоты и восстановителей проявляет автокаталитические свойства [184, 185], для изучения его возможного образования нитрозилсодержащего о-фенантролинового комплекса Fe(II), были записаны спектры осадков, полученных осаждением, его ближайшего аналога, перренат-иона. Осаждение проводили азотнокислым ферроином из азотнокислого раствора. В данном случае одна часть осадка также высушивалась на воздухе в присутствии маточного раствора, а другая на стеклянном фильтре под вакуумом при полном его удалении (рисунок 13).

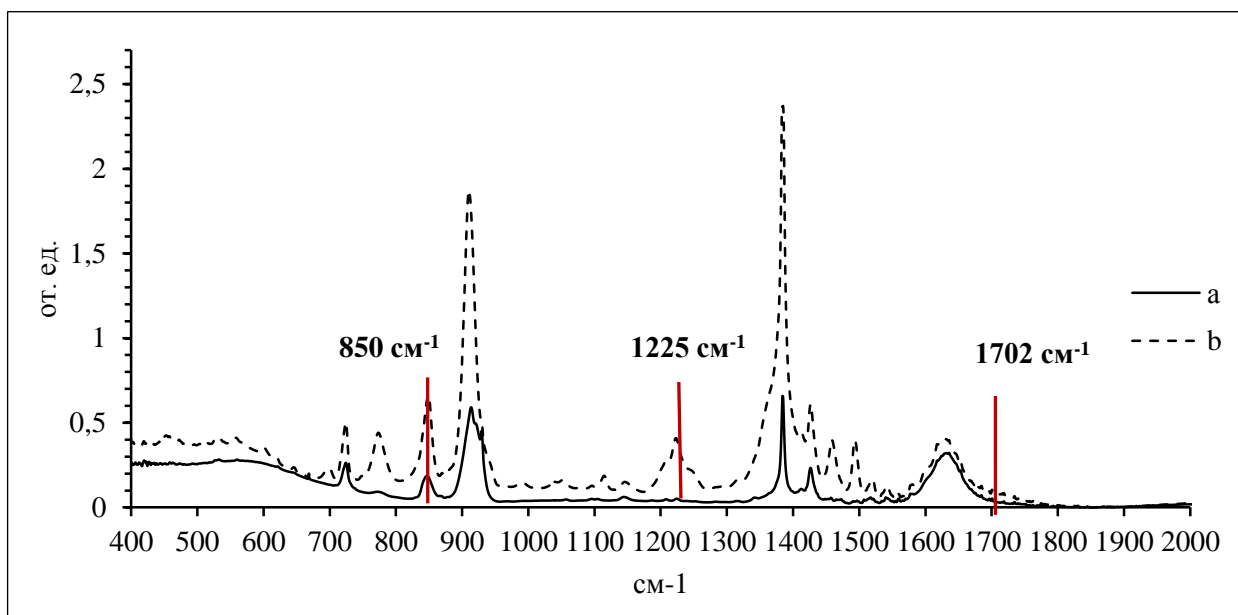


Рисунок 13 – ИК спектры перренатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II), полученных осаждением технеция из раствора 1 моль/л азотной кислоты при мольном соотношении ферроин/Re равном 1/2 и температуре растворов 25 °С и высушенных разными способами. (а) – осадок, высушенный на стеклянном фильтре под вакуумом с полным отделением маточного раствора, (b) - осадок, высушенный на воздухе в присутствии маточного раствора.

На представленных спектрах перренатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II), пик в области  $1702\text{ см}^{-1}$ , характерный для координированной NO группы, отсутствует. Причем данный эффект характерен для осажденных перренатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) высушенных обоими способами. Следовательно, можно сделать предположение о непосредственном участии технеция в процессе образования осадков содержащих координированную NO группу.

Не смотря на то, что пик в области  $1698 - 1704\text{ см}^{-1}$  на ИК спектрах перренатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) не наблюдается, в процессе высушивания их на воздухе в присутствии маточного раствора, на ИК спектре перрената о-фенантролинового комплекса Fe(II) появляется пик в области  $1225\text{ см}^{-1}$  (рисунок 11b). Данный пик отсутствует на спектрах соединений, содержащих технеций. Опираясь на данные по ИК полосам приведенным в [199, 200] можно предположить, что при высушивании части осадка, содержащего перренат-ион, на воздухе в присутствии маточного раствора происходит окисление о-фенантролина, вероятно, с образованием его монооксида, для которой характерны полосы  $850\text{ см}^{-1}$  и  $1225\text{ см}^{-1}$ .

### 5.2.3 Исследования осадков, содержащих NO методом Мессбауэровской спектроскопии

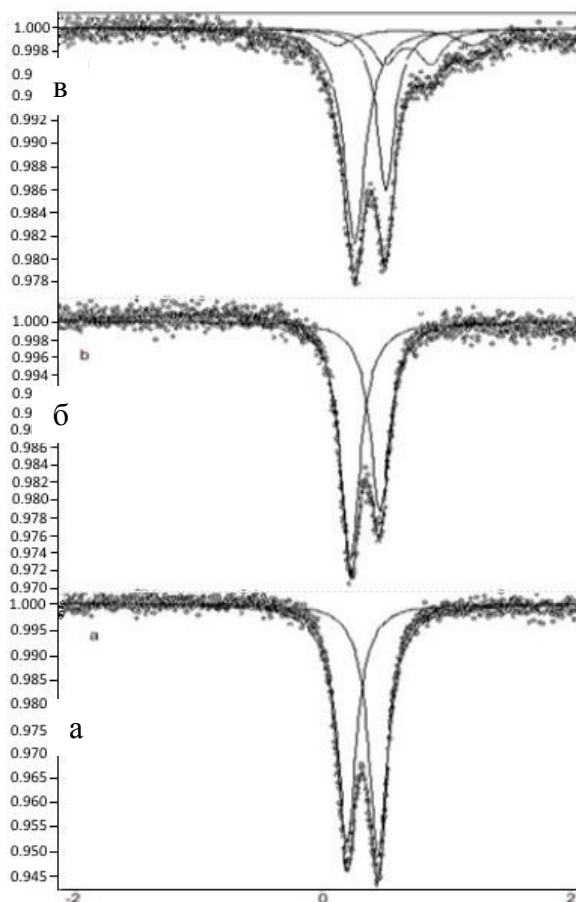


Рисунок 14 – Спектры ядерного гамма-резонанса: а- азотнокислый ферроин ( $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ , б- Образец I, в- Образец II.

Изучение азотнокислого ферроина и пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II), высушенных в присутствии маточного раствора и без, методом Мессбауэровской спектроскопии показало, что спектры  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  (рисунок 14а) и пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II), не содержащего в своем составе NO (Образец I) (рисунок 14б) представляют собой ассиметричный дублет. Одинаковые величины изомерных сдвигов, квадрупольного расщепления, ширин линий указывают на «идентичность» локального окружение атомов  $\text{Fe}^{2+}$  (таблица 23). 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  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ . Соединение, образующееся в процессе осаждения



(Образец I), «рыхлое», с меньшей температурой Дебая. Также меняется характер асимметрии линий дублета.

Таблица 23 – Параметры мессбауэровских спектров азотнокислого ферроина  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  и пертехнетатов о-фенантролинового комплекса Fe(II), высушенных в разных условиях (образцы I и II)

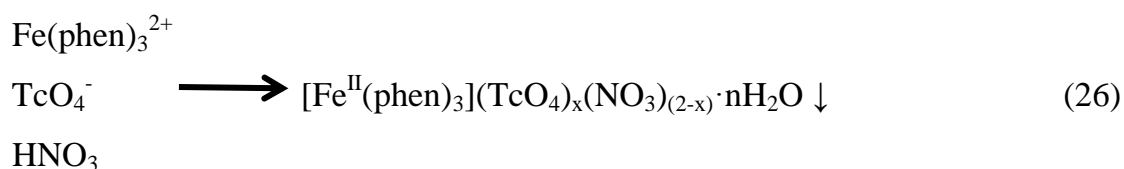
Химическая формула	Форма 1				Форма 2				Форма 3			
	И.С., мм/с	К.Р., мм/с	Г, мм/с	S, %	И.С., мм/с	К.Р., мм/с	Г, мм/с	S, %	И.С., мм/с	К.Р., мм/с	Г, мм/с	S, %
$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$	0.32	0.25 (0.94)	0.19	100								
Образец I	0.32	0.24 (1.27)	0.19	100								
Образец II	0.32	0.26 (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* -  $\pm 3\%$ .

В ИК спектре нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) (Образец II), помимо асимметричной линии квадрупольного дублета появляются еще 2 компоненты (рисунок 14с). Наличие нескольких компонент в экспериментальном спектре указывает на то, что в исследуемом соединении имеются три типа атомов железа с различным локальным окружением. Основной дублет (И.С. составляет 0,32 мм/с) отвечает о-фенантролиновому комплексу Fe(II). Изомерные сдвиги двух остальных дублетов не типичны для металлоорганических 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). Временные (в течение трех недель) измерения образца 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.

#### 5.2.4 Схема формирования нитрозилсодержащего комплекса

Исходя из данных, полученных методами ИК и Мессбауэровской спектроскопии, как уже было отмечено ранее, на первом этапе осаждения пертехнетат-иона азотнокислым ферроином из растворов азотной кислоты в растворе протекает реакция (26) с образованием малорастворимого соединения  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3](\text{TcO}_4)_x(\text{NO}_3)_{(2-x)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :



Изучение маточного раствора методом UV-VIS спектроскопии показало, что помимо продуктов реакции (1) в маточном растворе присутствует некоторое количество недоосажденного  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  [201]. В растворе присутствуют азотная кислота и, вследствие неполноты осаждения, остаточное количество пертехнетат-иона и окисленный азотной кислотой ферроин.

Известно, что технеций при взаимодействии с азотной кислотой в присутствии восстановителя, проявляет автокаталитические свойства. Наиболее подробно данный эффект изучался в системах  $\text{TcO}_4^- - \text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{H}_2^+$  [184, 9]. В этой системе технеций(VII) восстанавливается до технеция(IV) [202, 24], после чего происходит его обратное окисление до технеция(V) [203] с образованием азотистой кислоты.

Принимая во внимание способность технеция к автокатализу в присутствии азотной кислоты и восстановителя, которым в нашем случае выступает  $\text{Fe}(\text{II})$ , входящее в состав осадителя и осаждающихся соединений, при выдерживании осадков, содержащих технеций, в маточном растворе в процессе высушивания, вероятно, протекает аналогичный процесс каталитического окисления-восстановления технеция, включающий восстановление  $\text{TcO}_4^-$  и окисление  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  до  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ . При этом происходит частичное растворение осадка и переход Tc и Fe (рисунок 15), в разных степенях окисления, в маточный раствор.

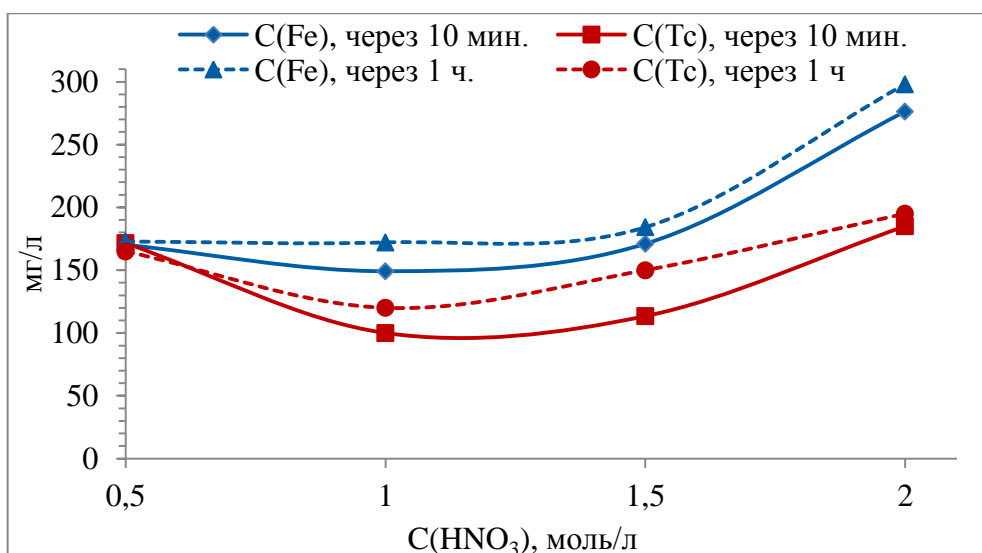
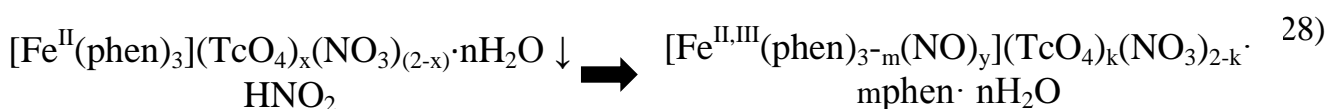
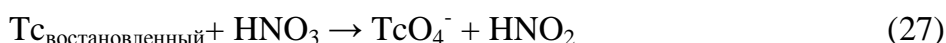


Рисунок 15 – Изменение содержания железа и технеция в маточном растворе в присутствии осадка через 10 минут и 1 час после осаждения. Мольное соотношение комплекс/Тс при осаждении 1/1. Температура растворов 20 – 25 °С.

Увеличение содержания  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  вследствие растворения осадка, может привести к увеличению соосаждения нитрат-иона совместно с пертехнетат-ионом, что было ранее отмечено при элементном анализе образующихся соединений (таблица 2).

Образовавшийся при автокаталитическом окислении-восстановлении технеций в растворе взаимодействуют с азотной кислотой с образованием азотистой кислоты (27), которая в свою очередь частично окисляет находящийся в маточном растворе осадок, при этом образуется NO, впоследствии наблюдаемый на ИК спектрах осадка (28).



Изучение осадка методом рентгеноструктурного анализа показало, что образец имеет некую слоистую структуру, что вызвано наличием нескольких соединений переменного состава, вследствие чего более точных сведений о структуре соединений входящих в состав осадка данным методом получить не удалось. Однако, предположение о присутствии в составе образца нескольких соединений переменного состава не противоречит данным, полученным методом мессбауэровской спектроскопии, показавшим наличие трех «сортов» атомов  $\text{Fe}^{2+}$  с различным локальным окружением.

Если предположить, что в процессе сушки осадка в присутствии маточного раствора азотистая кислота не образуется, то процесс окисления осаждающихся соединений входящих в состав осадка должен протекать только за счет присутствующей в растворе азотной кислоты. В таком случае образование NO и присутствие его в составе осаждающегося соединения должно было бы наблюдаться и при осаждении перренат-ионов азотнокислым ферроином. Однако, как было показано ранее, полоса в области  $1702\text{ см}^{-1}$  характерная для NO на ИК спектрах соединений полученных осаждением перренат-иона азотнокислым ферроином отсутствует.

Таким образом, общей формулой для соединений, образующихся в процессе осаждения пертехнетат-иона азотнокислым ферроином в азотнокислых растворах, является  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{L})_x](\text{TcO}_4)_y(\text{NO}_3)_{2-y}$ , где L может быть или phen, или NO. Процесс образования соединений, соответствующих данной формуле сопровождается каталитическим окислением-восстановлением технеция в растворах азотной кислоты в присутствии азотнокислого ферроина. Высушивание осадков, образующихся в процессе осаждения и выдержанных в маточном растворе, приводит к образованию оксида азота(II), который входит в состав образующегося осадка. Однако, данный процесс не характерен для соединений, полученных осаждением перренат-ионов азотнокислым ферроином из азотнокислых растворов. Включение же оксида азота(II) в состав осаждающихся соединений возможно только в присутствии технеция.

### 5.2.5 Исследование пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II) методом элементного анализа

Для изучения строения пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II) использовался метод элементного анализа (таблица 24). Предварительно проводилось перетиравание осадка для усреднения его состава.

Таблица 24 – Данные элементного анализа медь-технециевого осадка

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	

Исходя из полученных данных, общей формулой для соединений, входящих в состав осадка, образующегося при осаждении  $TcO_4^-$  водным раствором  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$  из азотнокислых растворов, является  $[Cu(phen)_3](TcO_4)_y(NO_3)_{2-y} \cdot nH_2O \cdot mHNO_3$ .

Принимая во внимание, что в процессе осаждения пертехнетат-иона водными растворами  $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$  и  $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$  из азотнокислых растворов образуются осадки, содержащие в своем составе соединения переменного состава, которые содержат нитрат-ион, пертехнетат-ион, переходный металл (железо/медь), о-фенантролин, воду, а также могут содержать координированную NO группу, общей формулой для них является  $[Me(phen)_{3-x}(L)_x](TcO_4)_y(NO_3)_{2-y} \cdot nH_2O \cdot mHNO_3$ , где L может быть или phen, или NO.

**6 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ  
НА ОСНОВЕ ОСАДКОВ, ОБРАЗОВАВШИХСЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ  
ТЕХНЕЦИЯ О-ФЕНАНТРОЛИНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ  
ЖЕЛЕЗА(II) И МЕДИ(II)**

**6.1 Термогравометрический анализ пертехнетатов о-  
фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II)**

Ранее в таблицах 15 и 16 были представлены данные о полноте осаждения пертехнетат-иона о-фенантролиновыми комплексами железа(II) и меди(II) в разных условиях: при разной кислотности исходных технецийсодержащих растворов, разной температуре растворов и при разном мольном соотношении комплекс/Тс при осаждении, а также данные по выходу осадителя в осадок. На основе этих данных были выбраны осадки, для которых соответствует максимальный выход в осадок технеция 95 – 98 % и осадителя 70 – 92 % (таблица 25). Также для выбранных осадков в таблице 26 приведены условия, при которых их можно получить, а так же мольные соотношения Me/Тс в осадке.

Таблица 25 – Условия осаждения, в которых получены осадки характеризующиеся максимально возможным выходом технеция и осадителя в осадок, а также мольные соотношения Me/Тс в этих осадках

Осадитель	Мольное соотношение комплекс/Тс	Т раствора осадителя и исходного раствора, °С	HNO <sub>3</sub> моль/л	Выход Тс в осадок, %	Выход осадителя в осадок, %	Мольное соотношение Fe/Тс в осадке
[Fe(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1/2	20 – 25	0	97±2,00	68±2,00	0,47±0,02
		20 – 25				
	1/1	20 – 25	0,5	95±2,00	76±2,00	0,46±0,02
		20 – 25				
		20 – 25				
	1,5/1	20 – 25	1	95±2,00	72±2,00	0,70±0,03
45 – 50						

Продолжение таблицы 25

Осадитель	Мольное соотношение комплекс/Тс	Т раствора осадителя и исходного раствора, °С	HNO <sub>3</sub> моль/л	Выход Тс в осадок, %	Выход осадителя в осадок, %	Мольное соотношение Fe/Тс в осадке
[Cu(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1/2	20 – 25 20 – 25	0	97±2,00	93±2,00	0,50±0,02
	1,5/1	20 – 25 20 – 25	0,5	97±2,00	90±2,00	1,49±0,07
		20 – 25 20 – 25	1	98±2,00	85±2,00	1,29±0,06
		20 – 25 20 – 25	1,5	97±2,00	90±2,00	1,12±0,06
	1/2	20 – 25 45 – 50	1	98±2,00	77±2,00	0,47±0,02
	1/1	20 – 25 45 – 50	1	95±2,00	73±2,00	0,60±0,03

На основе данных элементного анализа и данных о полноте осаждения, представленных в таблице 26 для получения металл-технециевых сплавов, были выбраны осадки: 1) осадок, полученный при осаждении пертехнетат-иона водным раствором [Fe(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> из азотнокислого раствора при мольном соотношении комплекс/Тс равном 1/1 и температуре растворов 20 – 25 °С; мольное соотношение Me/Тс в осадке, полученном в указанных выше условиях, равно 0,70 ± 0,03; 2) осадок, полученный при осаждении пертехнетат-иона водным раствором [Cu(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> из 1 моль/л азотнокислого раствора при мольном соотношении комплекс/Тс равном 1/1 и температуре исходного раствора 20 – 25 °С и раствора осадителя 45 – 50 °С; мольное соотношение Me/Тс в осадке составляет 0,60 ± 0,03.

Для обоих выбранных осадков характерен максимальный выход технеция и осадителя в осадок, минимальное мольное соотношение Me/Тс в осадке. Данные осадки были получены осаждением технеция из азотнокислых растворов.

Для выбора условий прокаливания выбранных осадков были сняты дериватограммы в атмосфере аргона.

В [204] изучалось термическое разложение смешанно-лигандного комплекса  $\text{Fe}(\text{dmit})(\text{phen})_2$ , где  $\text{dmit}$ - 1,3-дителиол-2-тион-4,5-дителилат. Данный комплекс стабилен при температуре до  $106^\circ\text{C}$ , а дальнейшее нагревание ( $106 - 261^\circ\text{C}$ ) сопровождается отщеплением о-фенантролина ( $189^\circ\text{C}$ ) и его частичным испарением, при условии, что температура кипения о-фенантролина составляет  $300^\circ\text{C}$ . В [205] эффузионным способом Кнудсена исследовались термодинамические свойства азотнокислого о-фенантролинового комплекса неодима, при этом масс-спектральный анализ образующейся газовой фазы показал присутствие таких ионов как  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{phen}^+$ .

В случае термической обработки  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{L})_x(\text{TcO}_4)_y(\text{NO}_3)_{2-y}$ , где L- phen или NO, полученного в процессе осаждения технеция, отщепление о-фенантролина протекает совместно с отщеплением нитрат-иона, присутствие которого в газовой фазе приводит к окислению части фенантролина в парах, с образованием аналогичной [205] газовой фазы, содержащей  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  и phen.

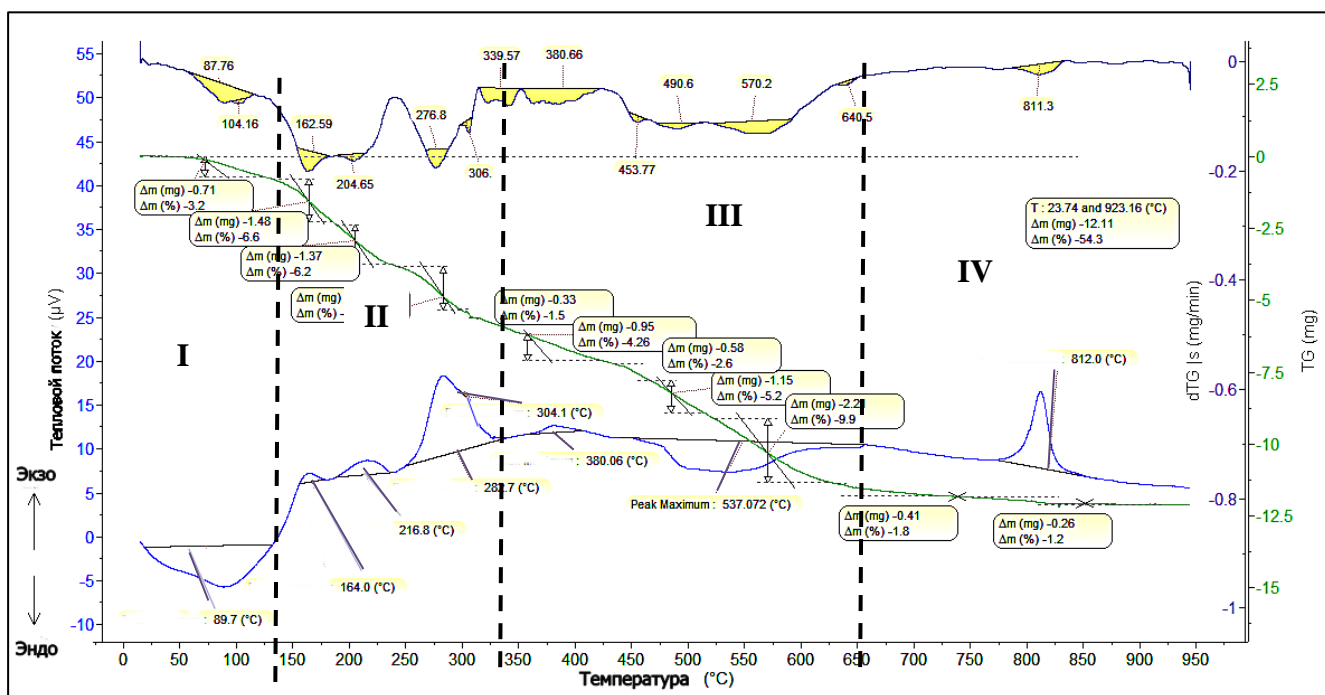
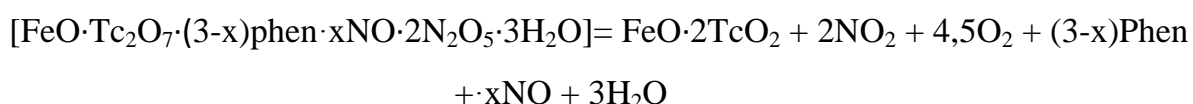


Рисунок 16 – Дериватограмма осадка, полученного при осаждении пертехнетат-иона азотнокислым ферроином из раствора азотной кислоты с концентрацией 1 моль/л. Мольное отношение ферроин/Тс при осаждении равно 1/1. Температура растворов 20 – 25 °С.



Изучение дериватограммы термического разложения осадка (рисунок 16) показало, что разложение комплекса протекает в несколько стадий. На первой стадии при температуре от 0 до 135 °С на дифференциальной термоаналитической кривой наблюдается эндотермический эффект с потерей массы осадка в 3 %. Подобный эффект связан с удалением молекулярной и кристаллической воды из состава осадка. Следующая 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,



Данный этап сопровождается потерей массы в 19,6 %.

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

Для получения медно-технециевой матрицы был выбран осадок, полученный в условиях мольного соотношения  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2/\text{Tc}$  равном 1/1 из 1 моль/л раствора азотной кислоты при температуре осадителя 45 – 50 °С. Был проведен его термогравиметрический анализ в атмосфере аргона (рисунок 17) и определен рентгенофазовый состав полученного продукта (рисунок 18).

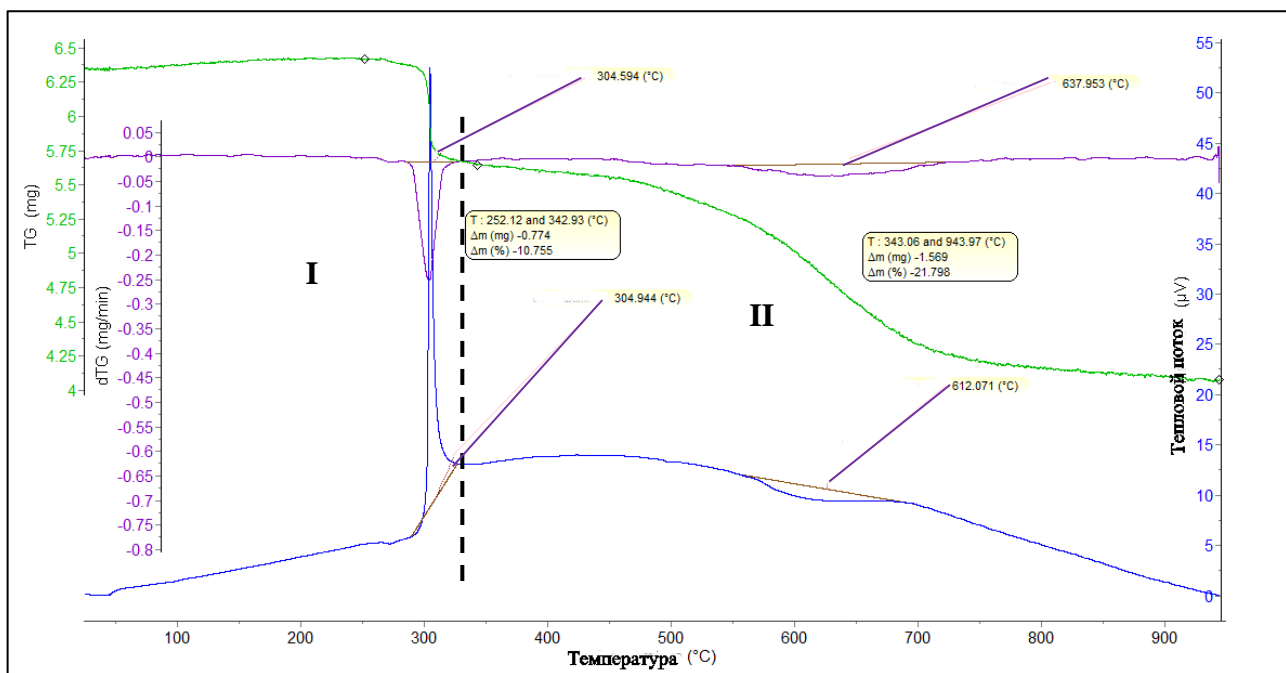
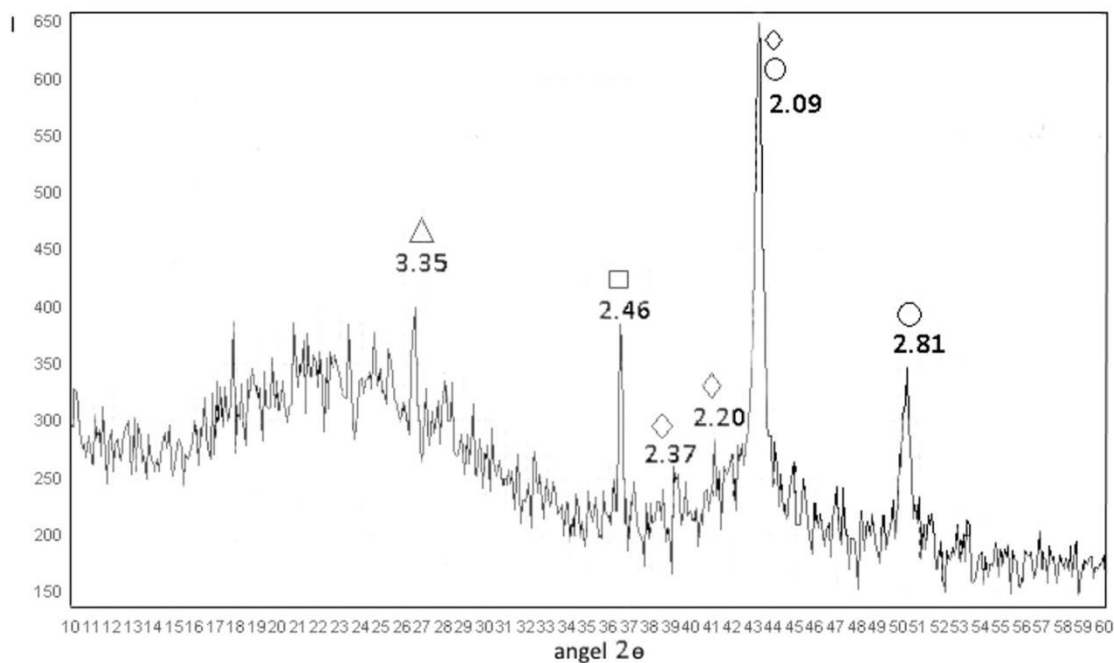


Рисунок 17 – Дериватограмма образца (Ar, 950 °С), полученного при осаждении из раствора азотной кислоты с концентрацией 1 моль/л при мольном соотношении  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2/\text{Tc}$  равном 1/1 и температуре раствора осадителя 45 °С.



◇Tc – #17-111, ○Cu – #4-836, □Cu<sub>2</sub>O – #1-1142, ΔC – #12-212

Рисунок 18 – Дифрактограмма продукта, полученного после термической обработки в токе аргона осадка, образовавшегося в процессе осаждения пертехнетат-иона из 1 моль/л раствора азотной кислоты раствором  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ .

Характерными чертами разложения азотнокислых органических комплексов меди являются наличие экзотермического эффекта в области 220 – 350 °С,

обусловленного отщеплением нитрат-иона с частичным сгоранием в нем органических лигандов, и образование  $\text{CuO}$  в качестве конечного продукта [22].

В отличие от комплекса  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{TcO}_4)_x(\text{NO}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , термическое разложение которого происходит в 4 стадии [15], разложение  $[\text{Cu}(\text{phen})_x](\text{TcO}_4)_y(\text{NO}_3)_{(2-y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  протекает всего в две стадии. В температурном диапазоне 275 – 325 °С наблюдается значительный экзотермический эффект (I стадия), после чего идет медленная карбонизация образца (II стадия). В качестве конечного продукта образуются металлические Tc и Cu, а также  $\text{Cu}_2\text{O}$  и C.

## 6.2 Сплавы, полученные на основе технецийсодержащих осадков

Выбранные осадки прокаливались в атмосфере водорода при температуре 1100 °С.

Из осадка, полученного осаждением пертехнетат-иона азотнокислым ферроином, после прокаливания его в атмосфере водорода был получен сплав Fe-Tc.

Осадок, полученный осаждением технеция из азотнокислого раствора раствором  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ , также подвергался аналогичной термообработке. Однако, в соответствии с данными о фазовом составе продукта, полученными в процессе снятия дериватограммы медно-технециевого осадка (рисунок 15), было решено к осадку до стадии прокаливания добавлять оксид олова(IV).

Олово легко восстанавливается из оксида и способно образовывать 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.

Добавление  $\text{SnO}_2$  к осадку до стадии прокаливания позволило после термической обработки в восстановительной атмосфере из полученной смеси вместо рассыпчатого порошка получить сплав содержащий Cu, Tc и Sn.

На основе осадка, полученного осаждением пертехнетат-иона из азотнокислого раствора  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$  помимо сплава Fe-Tc, были получены сплавы Fe-Tc/Sn(1) и

Fe-Tc/Sn(2) с добавлением оксида олова(IV). В данном случае оксид олова(IV) добавлялся для повышения устойчивости сплавов к выщелачиванию технеция.

Добавление оксид олова(IV) к железо-технециевому и к медно-технециевому осадку проводилось в двух вариациях: в первом случае оксид олова(IV) добавлялся к осадкам в массовом соотношении осадок/SnO<sub>2</sub> равном 3/1, во втором 1/1.

В итоге были получены сплавы на основе осадков образующихся при осаждении пертехнетат-иона растворами [Cu(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и [Fe(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, и сплавы на основе тех же осадков, но с добавлением SnO<sub>2</sub> (таблица 26).

Таблица 26 – Сплавы, полученные на основе осадков, образовавшихся в процессе осаждения пертехнетат-иона из азотнокислого раствора о-фенантролиновыми комплексами Fe(II) и Cu(II)

Обозначение сплавов	Условия получение 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

Был изучен фазовый состав полученных сплавов, а также методом длительного выщелачивания проверена их устойчивость.

### 6.3 Железо-технециевые сплавы

Для сплавов Fe-Tc, Fe-Tc/Sn(1), Fe-Tc/Sn(2) были сняты мессбауэровские спектры (рисунок 19, таблица 27).

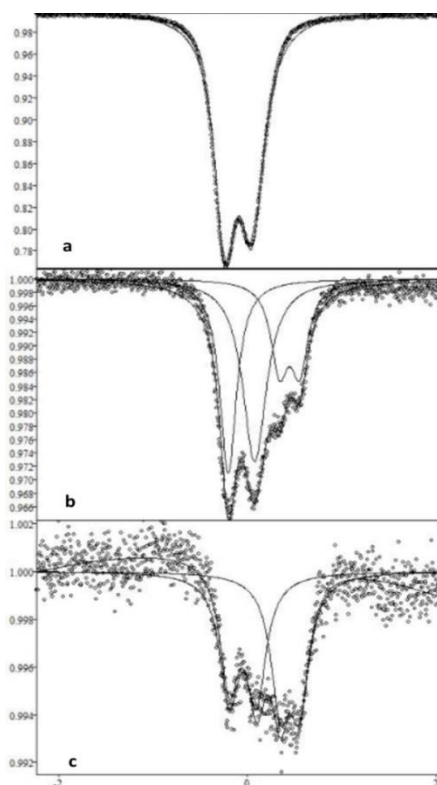


Рисунок 19 – Мессбауэровские спектры сплаво: а – Fe-Tc; б – Fe-Tc/Sn(1); в – Fe-Tc/Sn(2).

Таблица 27 – Параметры мессбауэровских спектров железо-технециевых сплавов

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

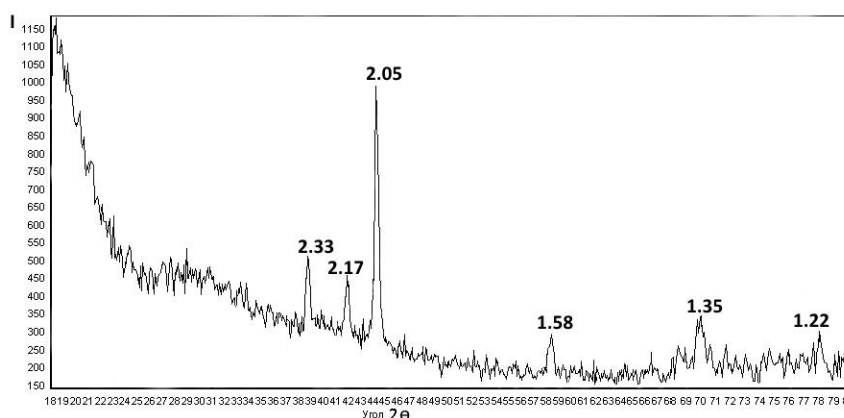
И.С. – изомерный сдвиг (относительно  $\alpha$ -Fe); К.Р. – квадрупольное расщепление (в скобках приведен параметр асимметрии); Г – ширина экспериментальной линии; S – доли соответствующих линий в экспериментальном спектре, Погрешности определения И.С., К.Р., Г –  $\pm 0,02$  мм/с, –  $\pm 3$  %.

Величина эффекта резонансной флюоресценции сплава Fe-Tc очень высока (23 %), экспериментальные линии узкие (0,27 мм/с), что свидетельствует о том, что железо в сплаве (скорее всего, "моно-форма" – один тип локального окружения атомов

железа) прочно закреплено в решетке какого-то кристалла. Магнитные фазы ( $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , пр.) в спектре отсутствуют. Изомерный сдвиг "моно-формы" железа (-0,11 мм/с относительно  $\alpha$ -Fe) характерен для области зарядовых состояний  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ .

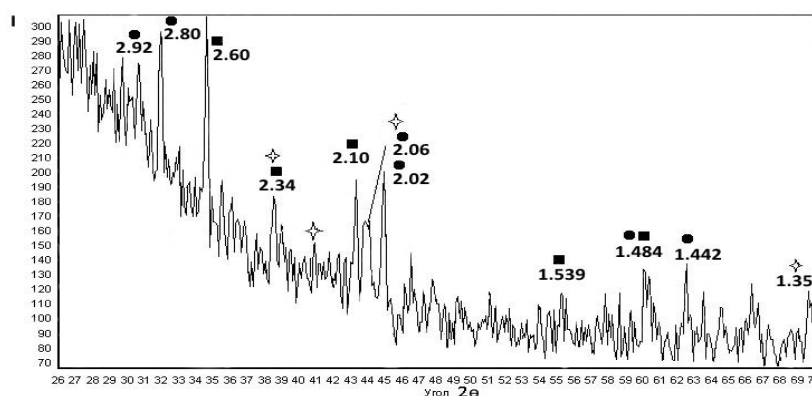
В сплаве Fe-Tc/Sn(1) магнитная фаза (на рентгенограмме –  $\alpha$ -Fe) в спектре отсутствует; основная компонента - такая же, как и в спектре двойной системы (Fe-Tc)- $\text{Fe}_x\text{Tc}_y$ ; есть еще одна фаза, содержащая трехвалентное железо – это либо двойное (Fe-Tc, Fe-Sn), либо тройное (Fe-Tc-Sn) соединение.

В сплаве Fe-Tc/Sn(2) обнаружено железо (немагнитное). Величина эффекта очень малая, около 1 %. Также в сплаве присутствует двойная система  $\text{Fe}_x\text{Tc}_y$  и, предположительно, либо двойное соединение (Fe-Tc, Fe-Sn), либо тройное (Fe-Tc-Sn) соединение.



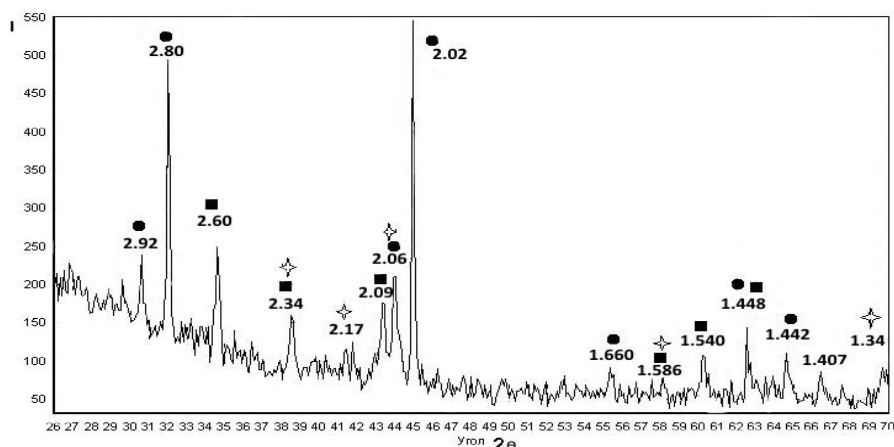
$\text{Tc}_x\text{Fe}_y$  (структура Tc – #17-111, симметрия – гексагональная, пр. гр.  $\text{P63}/\text{mmc}$ )

Рисунок 20 – Дифрактограмма образца Fe-Tc.



● Sn – #4-673; ■  $(\text{Tc}, \text{Fe})\text{Sn}_2$  (структура  $\text{MnSn}_2$  – #4-738, симметрия – тетрагональная, пр гр,  $\text{I4}/\text{mcm}$ ,  $a \approx 6,65 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 5,43 \text{ \AA}$ ); ◆  $\text{Tc}_x\text{Fe}_y$  (структура Tc – #17-111, симметрия – гексагональная, пр. гр.  $\text{P63}/\text{mmc}$ )

Рисунок 21 – Дифрактограмма образца Fe-Tc/Sn (1), Фазовый состав:



- Sn – #4-673; ■  $(\text{Tc,Fe})\text{Sn}_2$  (структура  $\text{MnSn}_2$  – #4-738, симметрия – тетрагональная, гр.  $I4/mcm$ ,  $a \approx 6,65 \text{ \AA}$ ;  $c \approx 5,43 \text{ \AA}$ ); ✦  $\text{Tc}_x\text{Fe}_y$  (структура Tc – #17-111, симметрия – гексагональная, пр. гр.  $P63/mmc$ )

Рисунок 22 – Дифрактограмма образца Fe-Tc-Sn (2).

Данные рентгенофазового анализа также показали наличие в образце Fe-Tc одной фазы  $\text{Tc}_x\text{Fe}_y$  (рисунок 20). В образцах Fe-Tc-Sn(1) и Fe-Tc-Sn(2) было обнаружено наличие свободного олова, железо-технециевой фазы  $\text{Tc}_x\text{Fe}_y$ , а также фазы  $(\text{Tc,Fe})_x\text{Sn}_y$  со структурой аналогичной структуре соединения  $\text{MnSn}_2$  (рисунок 21 и 22).

Для более подробного изучения состава сплавов было проведено исследование методом рентгенофлуоресцентного микрозондового анализа (рисунок 23, таблица 28).

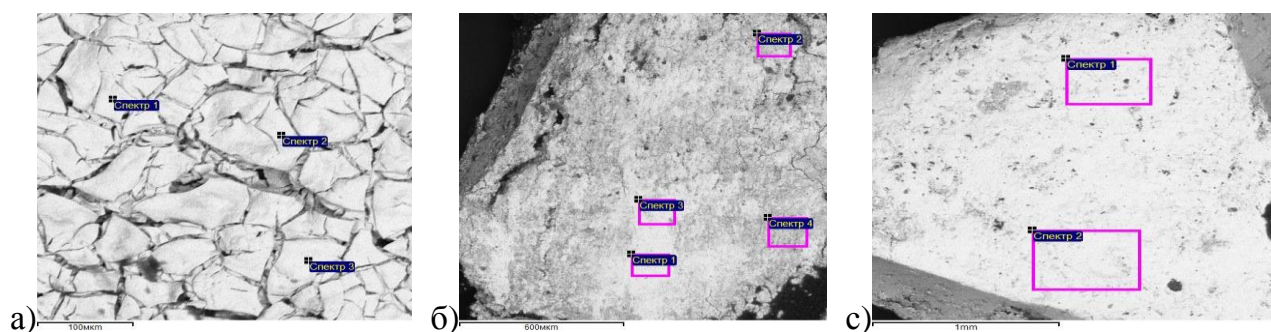


Рисунок 23 – Микрофотографии сплавов: а – Fe-Tc; б – Fe-Tc/Sn(1); в – Fe-Tc/Sn(2).

Таблица 28 – Весовые проценты содержания металлов в чистом железо-технециевом сплаве и сплавах Fe-Sn-Tc, полученных методом рентгенофлуоресцентного микрозондового анализа

Образец	Микрофотография	Спектр №	вес, %			Фаза
			Fe	Tc	Sn	
<b>Fe-Tc</b>	рисунок 22а	Спектр 1	22,98	76,61	-	$Tc_xFe_y$
		Спектр 2	24,1	75,58	-	
		Спектр 3	22,3	77,39	-	
<b>Fe-Tc/Sn(1)</b>	рисунок 22с	Спектр 1	1,53	0,91	97,32	Sn
		Спектр 2	12,52	29,01	57,2	$(Tc,Fe)_xSn_y$
		Спектр 3	3,27	6,16	89,87	Sn
		Спектр 4	16,39	24,64	55,8	$(Tc,Fe)_xSn_y$
<b>Fe-Tc/Sn(2)</b>	рисунок 23с	Спектр 1	0,95	1,91	95,53	Sn
		Спектр 2	0,72	1,45	96,44	

По данным рентгенофлуоресцентного микрозондового анализа был рассчитан состав фаз  $Tc_xFe_y$  и  $(Tc,Fe)_xSn_y$ , которые представляют собой соединения состава  $FeTc_{1,9}$  и  $FeTcSn_{1,9}$ , соответственно.

Таким образом, образец Fe- Tc представляет собой сплав железа с технецием состава  $FeTc_{1,9}$  с гексагональной симметрией и принадлежащей пространственной группе  $P63/mmc$ .

Чистые сплавы железа с технецием (содержание Tc 10 %, 50 %, 90 %) были получены и описаны в работе американских ученых [156], однако, фазовый состав полученных сплавов приведен не был. В [161] моделированием металлической решетки сплава Fe-Tc методом Монте Карло был изучен механизм коррозии, причем в работе рассматривался как вариант образования объёмно-центрированной, так и гексагональной решетки. Было установлено, что гексагональная решетка является более устойчивой к коррозии, что делает сплав Fe-Tc, полученный при прокаливании железо-технециевого осадка в восстановительной атмосфере, содержащий до 90% технеция, представляющий собой соединение  $FeTc_{1,9}$  и обладающий гексагональной решеткой, перспективным для локализации технеция на длительный период.

Фаза  $FeTc_{1,9}$  также встречается в сплавах Fe-Tc/Sn(1) и Fe-Tc/Sn(2). Фаза олова и фаза состава  $FeTcSn_{1,9}$  также присутствуют в их фазовом составе. Фаза состава  $FeTcSn_{1,9}$

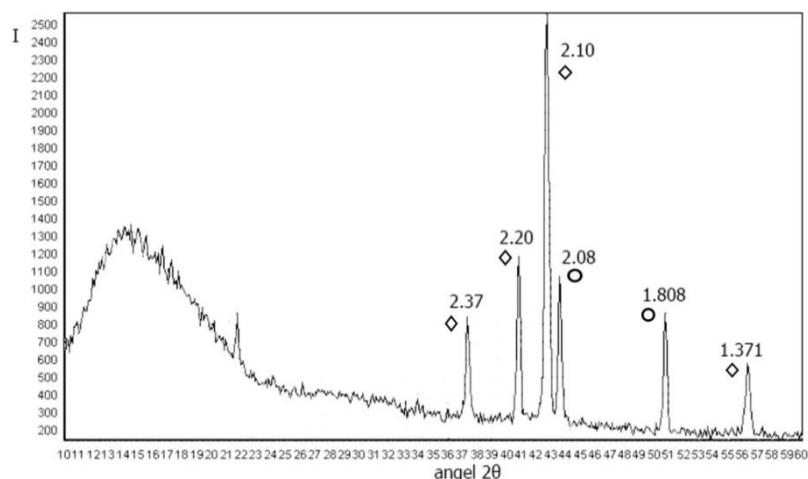


обладает тетрагональной симметрией, принадлежит пространственной группе  $I4/mcm$ , с параметрами решетки  $a \approx 6,65 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 5,43 \text{ \AA}$ .

#### 6.4 Медно-технециевые сплавы

Как было показано ранее, при прокаливании чистого осадка, полученного осаждением пертехнетат-иона раствором  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ , в атмосфере аргона медь и технеций восстанавливаются до металла (рисунок 27), основной причиной такого поведения металлов является существенное различие в температурах плавления: медь –  $1083 \text{ }^\circ\text{C}$  и технеций –  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ . [205]

Изменение атмосферы прокаливания с аргона, на водород также приводит к образованию порошка состоящего из двух отдельно восстановленных металлов (рисунок 24).

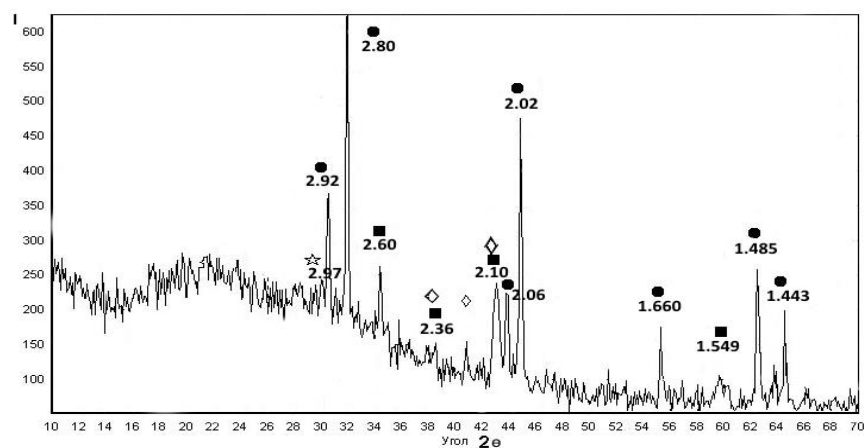


◇Tc – #17-111; ○Cu – #4-836

Рисунок 24 – Дифрактограмма порошка, полученного после термической обработки ( $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) осадка, образовавшегося в процессе осаждения пертехнетат-иона из 1 моль/л раствора азотной кислоты раствором  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ .

По сравнению с прокаливанием в атмосфере аргона при прокаливании в атмосфере водорода, восстановление протекает полностью, о чем свидетельствует отсутствие в фазовом составе  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Также в образце отсутствует несгоревший углерод.

Добавление к осадку оксида олова(IV) в соотношении 1 к 1 по массе (образец Cu-Tc-Sn(1)), привело к образованию монолитного сплава, а также к изменению его фазового состава (рисунок 25).

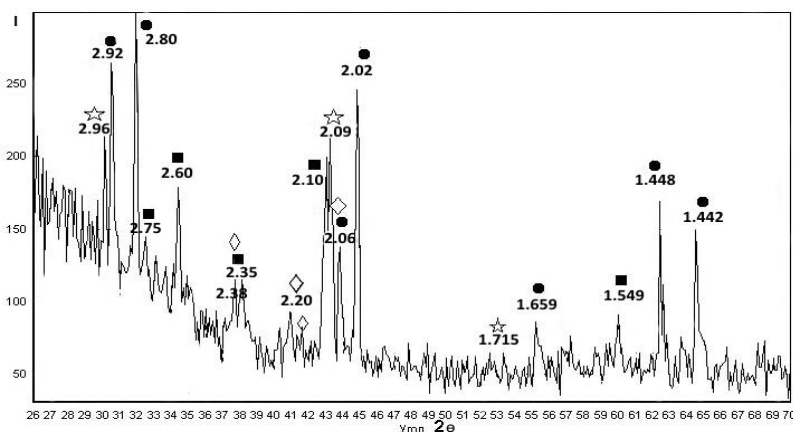


- Sn – #4-673, ■ TcSn<sub>2</sub> (структура MnSn<sub>2</sub> – #4-738, симметрия – тетрагональная, пр. гр. I4/mcm, a ≈ 6,65 Å; c ≈ 5,43 Å), ◇ Tc – #17-111, ☆ Cu<sub>6,26</sub>Sn<sub>5</sub> – #47-1575

Рисунок 25 – Дифрактограмма образца Cu-Tc-Sn(1).

Помимо восстановленных металлов Tc и Cu, в составе сплава присутствуют Cu<sub>6,26</sub>Sn<sub>5</sub> и соединение схожее по структуре с MnSn<sub>2</sub>, присутствующее и в ранее изученных сплавах: Fe-Tc-Sn(1) и Fe-Tc-Sn(2). Вследствие отсутствия дополнительных данных, неспособности технеция образовывать сплавы с медью и присутствие в составе сплавов отдельной фазы меди с оловом, данная фаза, вероятно, представляет собой фазу состава TcSn<sub>2</sub>.

При добавлении к осадку оксида олова(IV) в соотношении 3 к 1 по массе фазовый состав образующегося сплава аналогичен составу характерному для образца Cu-Tc-Sn(1) (рисунок 26).



- Sn – #4-673, ■ TcSn<sub>2</sub> структура MnSn<sub>2</sub> – #4-738, симметрия – тетрагональная, пр. гр. I4/mcm, a ≈ 6,65Å, c ≈ 5,43Å), ◇ Tc – #17-111, ☆ Cu<sub>6,26</sub>Sn<sub>5</sub> – #47-1575

Рисунок 26 – Дифрактограмма образца Cu-Tc-Sn(2).

## 6.5 Изучение устойчивости полученных сплавов методом длительного выщелачивания

Устойчивость полученных металл-технециевых сплавов проверялась методом длительного выщелачивания в соответствии с [174]. Для этого они длительное время выдерживались в обескислороженной и простой дистиллированной воде при температуре 20 – 25 °С. По полученным данным были рассчитаны скорости выщелачивания технеция. Зависимости скорости выщелачивания от времени выдержки сплава в растворе представлены на рисунках 27 и 28. На рисунках 27 и 28 для сравнения приведена скорость выщелачивания, характерная для металлического технеция, и уровень вмешательства (УВ) для Тс-99, установленный для питьевой воды [206].

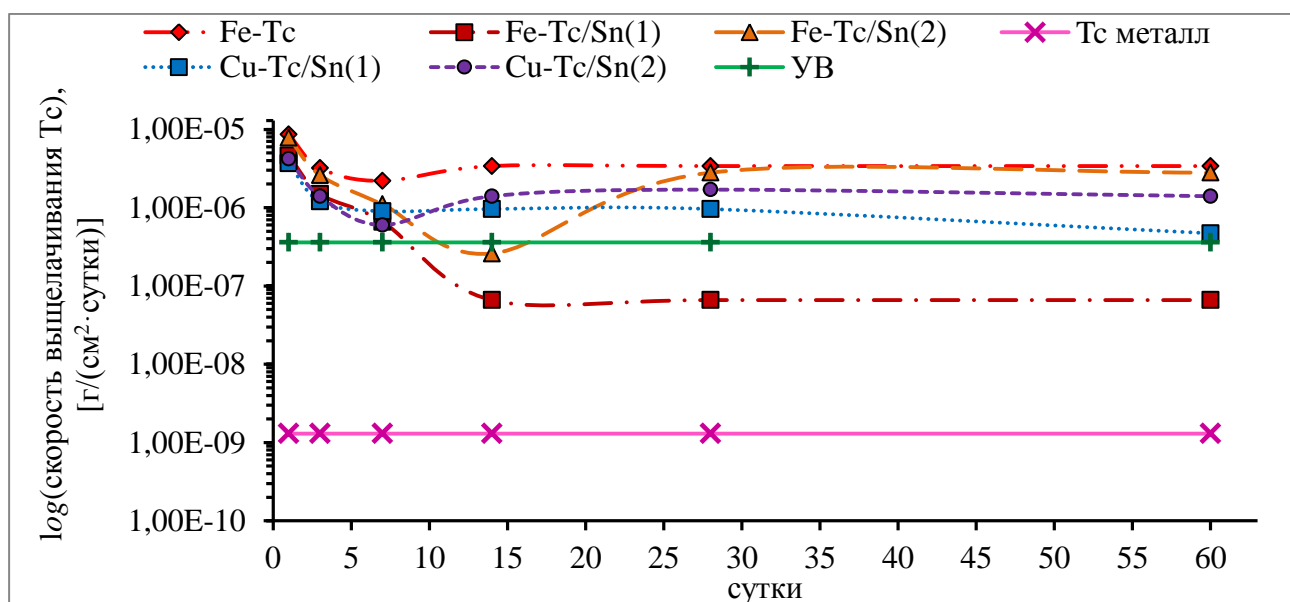


Рисунок 27 – Скорости выщелачивания технеция из полученных металл-технециевых сплавов с содержанием олова и без, при выдерживании их в дистиллированной воде (20 – 25 °С).

Скорости выщелачивания для всех сплавов лежат в диапазоне от  $8,6 \cdot 10^{-6}$  г/(см²·сут) до  $6,6 \cdot 10^{-8}$  г/(см²·сут).

Выдерживание сплавов в дистиллированной воде в течение 1, 3 и 7 дней приводит к существенному понижению скорости выщелачивания технеция. Такое падение, вероятно, связано с выщелачиванием технеция непосредственно с поверхности сплава. Затем идет небольшое увеличение скорости и устанавливается постоянное значение, обусловленное выщелачиванием технеция из самой матрицы за счет окисления его кислородом, содержащимся в воде.

Наименьшая скорость выщелачивания  $6,6 \cdot 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), при выдерживании в дистиллированной воде 14 суток и более, характерна для сплава Fe-Tc/Sn(1), состоящего из чистого олова 70 % FeTc<sub>1,9</sub> и 30 % FeTcSn<sub>1,9</sub>. Как видно, увеличение содержания трехкомпонентной фазы FeTcSn<sub>1,9</sub> до 50 % в составе сплава Fe-Tc/Sn(2) приводит к увеличению скорости выщелачивания и составляет  $2,8 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), Полное отсутствие трехкомпонентной фазы как в случае образца Fe-Tc также негативно сказывается на устойчивости сплава.

В случае сплавов, содержащих медь, технеций и олово, скорости выщелачивания для сплавов Cu-Tc/Sn(1) и Cu-Tc/Sn(2) при выдержке 14 суток и более в дистиллированной воде составляют  $9,6 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) и  $1,2 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), соответственно. Незначительное различие в скоростях обусловлено одинаковым фазовым составом данных сплавов. Большее значение скорости выщелачивания технеция из сплава Cu-Tc/Sn(2) вероятно связано с неравномерным распределением фаз по объему сплава из-за значительно большего содержания в нем олова.

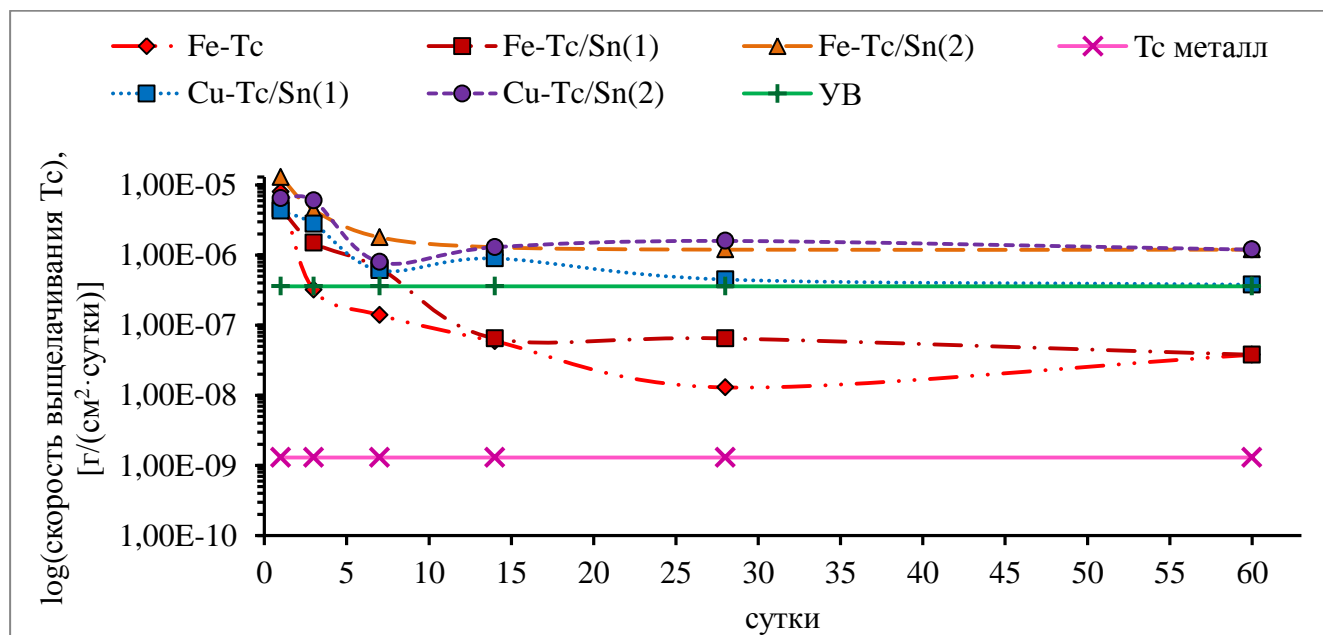


Рисунок 28 – Скорости выщелачивания технеция из полученных металл-технециевых сплавов с содержанием олова и без, при выдерживании их обескислороженной дистиллированной воде при температуре 20 – 25 °С.

На рисунке 28 показаны зависимости скоростей выщелачивания от времени выдержки полученных сплавов в обескислороженной дистиллированной воде при 20 – 25 °С. 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).

Таким образом, основным эффектом, оказывающим влияние на скорость выщелачивания технеция, является присутствие в растворе окислительного агента, в данном случае кислорода, вступающего в реакцию с технецием.

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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 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  $[\text{Me}(\text{phen})_3 \cdot x(\text{L})_x](\text{TcO}_4)_y(\text{NO}_3)_{2-y} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{HNO}_3$ , 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 частичным горением о-фенантролина в нитрат-ионе, 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.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОЯТ	– отработавшее ядерное топливо
ПД	– продукты деления
PUREX	– пурекс-процесс
РТ-1	– Радиохимический завод по регенерации ядерного топлива в составе ФГУП «ПО «Маяк»
ВВЭР	– водо-водяной энергетический реактор
ТБФ	– трибутилфосфат
$D_{Tc}$	– коэффициент распределения технеция
UP-2, UP-3	– перерабатывающие заводы во Франции на мысе Ла АГ
ДТПА	– диэтилентриаминпентауксусная кислота
АГК	– ацетогидроксамовая кислота
THORP	– Thermal Oxide Reprocessing Plant
Impurex	– модифицированный PUREX процесс
ОДЦ	– опытно – демонстрационный центр
UREX/UREX+	– The UNiversal EXtraction process/ модифицированный The Universal EXtraction process
REMIX	– смесь урана и плутония, выделенного при переработке
APOR	– усовершенствованный вариант PUREX процесс
PARC	– Partitioning Conundrum Key process
DIAMEX	– DIAMideEXtraction process
SANEX	– Selective ActiNide EXtraction
GANEX	– Group ActiNide Extraction process.
БТБП	– бис-триазинилбипиридин
КМФО (CMPO)	– карбамоилметил фосфин оксид
DHOA	– N,N – дигексилоктанамид
TRPO	– триалкилфосфин оксид
BAO	– высокоактивные отходы
ПЭГ	– полиэтиленгликоли
ЭДТА	– этилендиаминтетрауксусная кислота
ГЭДТА	– N-2-гидроксиэтил триуксусная кислота
ИДА	– иминодиуксусная кислота
IDAA	– 2,2'-(имино)бис(N,N- диоксилацета амида
MIDOA	– 2,2'-(метилимино)бис(N,N-диоксилацета амид
MIDDA	– 2,2'-(метилимино)бис(N,N- дидодекилацета амид
IDDA	– 2,2'-(имино)бис(N,N-дидодекилацета амид
DCE	– дихлорэтан
ЖРО	– жидкие радиоактивные отходы
SRTC	– Savannah River Technology Center
PNWD	– Pacific Northwest Division
СТс	– концентрация технеция
D	– коэффициент распределения
ТРРy-BF4	– тетрафенилперидин тетрафторборрат



HAO	– низкоактивные отходы
$m_g$	емкость сорбента
СДГ	– Слоистые двойные гидроксиды
Zr-8SS	– сплав из циркония- с добавлением 8 масс.% нержавеющей стали
SS-15Zr	– сплав из нержавеющей стали с добавлением 15 масс.% циркония
phen	– о-фенантролин
bipy	– бипиридил
ИК	– инфракрасные
И.С.	– изомерный сдвиг (относительно $\alpha$ -Fe)
К.Р.	– квадрупольное расщепление (в скобках приведен параметр асимметрии)
Г	– Г – ширина экспериментальной линии
S	– доли соответствующих линий в экспериментальном спектре
SEM	– сканирующая электронная микроскопия
dmit	– 1,3-дителиол-2-тион-4,5-дителилат
пр. гр.	– пространственная группа
ОСПОРБ 98/2010	– основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности
УВ	– уровень вмешательства

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. Mashkin, A.N. Technetium Distribution throughout Purex Process Cycles at RT-1 Plant [Text] / A. N. Mashkin, K. K. Korchenkin, N. A. Svetlakova // Radiochemistry. – 2002. – Vol. 44. – № 1. – P.35-41.
2. Campbell, D.O. The chemistry of fuel reprocessing: Present practices, future trends [Text] / D.O. Campbell, W.D. Burch // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1990. – Vol. 142. – № 1. – P.303-320.
3. Regeneration and localization of nuclear fuel cycle radioactive wastes [Text] / N.N. Egorov, E.G. Kudryavtsev, B.V. Nikipelov, et al. // Atomic Energy. – 1993. – Vol. 74. – № 4. – P.307-312.
4. Kinna, B.T. Isolation of Naturally Occurring Technetium [Text] / B.T. Kinna, P.K. Kurod // Journal of Inorganic Chemistry and Nuclear Chemistry. – 1961. – Vol. 23. – № 1-2. – P.142-144.
5. Technetium in the Enviroment [Text] / Luykx Fin: Desmet G, Myttenaire C(eds) // New York: Elsevier, applied science, 1986. – P.21.
6. Tecnetium in the Enviroment Topics in Current Chemistry, Vol. 176 [Text] / Yoshihara K // Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. – P.300.
7. Méndez-Rojas, M.A. / Recent advances on technetium complexes: coordination chemistry and medical applications [Text] / M.A. Méndez-Rojas, B.I. Kharisov, A.Yu. Tsivadze // Journal of Coordination Chemistry. – 2006. – Т. 59. – № 1. – P.1-63.
8. Uranium/technetium separation for the UREX process- synthesis and characterization of solid reprocessing forms [Text] / F. Poineau, J. Du Mazaubrun, D. Ford, et al. // Radiochemica acta. – 2008. – Vol. 96. – P.9-11.
9. Марук, О.Я. Структурные особенности технеция (VII) в кристаллических соединениях и растворах сильных кислот [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14 защищена 19.12.13 / Марук Алеся Яковлевна. – М., 2013. – 106 с.
10. Naito K., Matsui T., Tanaka Y. / Recovery of noble metals from insoluble residue of spent Fuel [Text] / K. Naito, T. Matsui, Y. Tanaka // Jouranal of Nuclear Science and Technology. – 2012. – № 23(6). – P.540-549.

- 
11. Izumida, T. / Precipitates formation behavior in simulated high level liquid waste of fuel reprocessing [Text] / T. Izumida, F. Kawamura // Journal of Nuclear Science and Technology. – 1990. – № 27(3). – P.267-274.
  12. Dissolution study of spent PWR fuel: Dissolution behavior and chemical properties of insoluble residues [Text] / T. Adchi, M. Ohnuki, N. Yoshida, et.al.//Journal of Nuclear Materials. – 1990. – № 174. – P.60-71.
  13. Behaviour of Technetium in the Extraction with Tributyl Phosphate in the Purex Process [Text] / Z. Kolarik, G. Petrich, H.J. Bleyl // Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC '90, Kyoto (Japan),1990, Pt A. - Amsterdam etc., 1992. – P.561-565.
  14. Technetium chemistry in the Fuel Cycle: Combining Basic and Applied Studies [Text] / F. Poineau, E. Mausof, G. D. Jarvinen, et.al. // Inorganic Chemistry. – 2013. – № 52. – P.3573-3578.
  15. Pruet, D.J. / The solvent extraction of heptavalent technetium by tributyl phosphate [Text] / D. J. Pruet // Separation Science Technology. – 1981. – № 16. – P.1157-1179.
  16. Физико-химическое поведение урана и технеция на некоторых новых этапах ядерного топливного цикла / В.Ф. Перетрухин, Ф. Муази, А.Г. Масленников, и др // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 6. – С.12-25.
  17. Pruet, D.J. / The Solvent Extraction Behavior of Ruthenium I - The Nitric Acid-Tri-n-Butyl Phosphate System [Text] / D. J. Pruet // Radiochimica Acta. – 1980. – № 27. – P.115-120.
  18. Shoichi Tachimori /Simulatio study on behavior of technetium and its controlled strip during condecontamination process of fuel reprocessing [Text] / Shoichi Tachimori // Journal of Nuclear Science and Technology. – 1994. – № 31(5). – P.456-462.
  19. Марченко, В.И. /Химико-технологические аспекты применения редокс-реагентов для стабилизации валентных форм Pu и Np в процессах водной переработки ОЯТ [Текст] / В.И. Марченко, К.Н. Двоглазов, В.И. Волк // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – № 4. – С.289-302.
  20. Глаголенко, Ю.В. / Переработка облученного ядерного топлива на комплексе РТ-1: история, проблемы, перспективы [Текст] / Ю.В Глаголенко, Е.Г. Дзекун, С.И. Ровный // Вопросы радиационной безопасности. – 1997. – № 2. – С.3-12.

- 
21. Машкин, А.Н. / Распределение технеция по технологическим потокам схемы Пурекс завода РТ- 1 [Текст] / А.Н. Машкин, К.К. Корченкин, Н.А. Светлакова // Радиохимия. – 2002. – Т. 44. – № 1. – С.34-41.
22. Technetium: behavior during reprocessing of spent nuclear fuel and in environment objects [Текст] / N.N. Popova, I.G. Tananaev, S.I. Rovniy, и др. // Russian Chemical reviews. – 2003. – 72(2) . – С.101-121.
23. Garraway, J., Wilson, P.D. / The technetium-catalysed oxidation of hydrazine by nitric acid [Text] / J. Garraway, P.D. Wilson // Journal of Less-Common Metals. – 1984. – № 97. – P.191-203.
- 24 Машкин, А.Н. Влияние продуктов каталитического окисления гидразина азотной кислотой в присутствии технеция на технологию экстракционной переработки ОЯТ АЭС [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14 защищена 19.12.13 / Машкин Александр Николаевич. – Озерск, 1996. – 106 с.
25. Advanced Purex process for the new reprocessing plants in France and Japan [Text] / C. Bernard, P. Miquel, M. Viala // Proceedings of 3-d International. Conference RECOD'91, Sendai (Japan), AESJ&JAIF. – 1991. – Vol.1. – P.83-86.
26. PARC process for an advanced PUREX process [Text] / G. Uchiyama, H. Mineo, S. Hotoku, et al. // Progress in Nuclear Energy. – 2000. – Vol. 37. – № 1-4. – P.151-156.
27. Purex process improvements for the UP-3 spent fuel reprocessing plant at La Hague, France [Text] / W. Fournier, D. Hugelmann, G. Dalverny // Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC '90, Kyoto (Japan), 1990. – part A. – P.747-752.
28. Philips, C. / Development of THORP Chemical Separation Plant [Text] / C. Philips // АТОМ. – 1989. – № 394. – P.13-20.
29. Progress in the development of one-cycle Purex-proces (Impurex) [Text] / G. Petrich, H.-j. Bleyl, D. Ertel., et. al. // Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC '90, Kyoto (Japan), 1990. – part A. – P.555-560.
30. Получение плава уранил-нитрата с высокой степенью очистки от  $^{228}\text{Th}$  и  $^{99}\text{Tc}$  при переработке ОЯТ на заводе РТ-1 ФГУП «ПО "Маяк"» [Текст] / Д.Н. Колупаев, А.Н. Машкин, А.Б. Мелентьев, С.А. Лукин // 7-я Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012», Димитровград, 2012. – С.136.

- 
31. Мелентьев, А.Б. Поведение технеция в присутствии восстановительных и комплексообразующих реагентов применительно к процессу разделения урана и плутония при экстракционной переработке ОЯТ. [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14 защищена 03.11.11 / Мелентьев Анатолий Борисович – М., 2011. – 155 с.
32. Свойства и условия образования технеций- и палладий-содержащих осадков в процессах переработки ОЯТ применительно к экстракционному аппарату восстановительного разделения урана и плутония [Текст] / А.Б. Мелентьев, А.Н. Машкин, В.А. Мишарин и др. // Вопросы радиационной безопасности. – 2011. – № 1 – С.51-66.
33. Пат. 1804652 Российская Федерация, МПК G21C19/42, G21C19/46. Способ переработки облучённых твэлов [Текст] / Дзекун Е.Г., Машкин А.Н. Зильберман Б.Я., Мельников В.Д., Федоров Ю.С., Нардова А.К.; заявитель и патентообладатель производственное объединение «Маяк» – № 23.03.93; заявл. 03.10.2089; опубл. 23.03.2093. Бюл. № 11. 5 с.
34. Влияние некоторых восстановительных и комплексообразующих реагентов на экстракционное поведение технеция в системе ТБФ –  $\text{HNO}_3$  [Текст] / А.Б. Мелентьев, А.Н. Машкин, О.В. Тугарина и др. // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – № 3. – С.219-224.
35. Пути локализации технеция и нептуния при экстракционной переработке ОЯТ АЭС [Текст] / Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, Ю.С. Федоров и др. // Радиохимия. – 2014. – Т. 56. – № 5. – С.427-438.
36. Восстановление Pu(IV) и Np(VI) карбогидразидом в азотнокислом растворе [Текст] / В.И. Волк, В.И. Марченко, К.Н. Двоглазов и др. // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. – № 2. – С.133-138.
37. Реэкстракция Pu и Tc карбогидразидом из растворов трибутилфосфата [Текст] / В.Н. Алексеенко, В.И. Марченко, К.Н. Двоглазов и др. // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. – № 3. – С.227-231.
38. The Advanced Fuel Cycle Initiative of the U.S. Department of Energy: Development of Separations Technologies [Text] / J.J. Laidler, J.C. Bresee // Proceedings of WM'04, Tucson (USA), 2004. – P.45-48.

- 
39. Designing and Demonstration of the UREX+ Process Using Spent Nuclear Fuel [Text] / G.F. Vandegrift, M.C. Regalbuto, S. Aase, et. al. // Proceedings of Atalante'2004, Nimes (France), 2004. – P.13-20.
40. Lab-scale demonstration of the urex+1a process using spent fuel [Text] / C. Pereira, G.F. Vandegrift, M.C. Regalbuto, et. al. // Proceedings of WM'07, Tucson (USA), 2007, Paper WM'7425. – P.56-59.
41. Designing and demonstration of the Urex+ process using spent nuclear fuel. G.F. Vandegrift, M.C. Regalbuto, S. Bakel Aase, et. al. // ATALANTE 2004, “Advance for future nuclear fuel cycles”, International Conference Nimes, Nimes (France), 2004. – P.21-24.
42. Reduction of pertechnetate by acetohydroxamic acid: formation of  $[Tc(NO)(AHA)(OH)]$  and implication for the UREX Process [Text] / S. Gong C.-M., W. Lukens, F. Poneau, et al. // Inorganic Chemistry. – 2008. – Vol. 28. – № 15. – P.6281-6288.
43. Taylor R.J. / The reduction of actinide ions by hydroxamic acids [Text] / R.J. Taylor, I. May // Czech Journal of Physics. – 1999. – № 49. – Supplement 1. – P.617-621.
44. Reduction of pertechnetate by acetohydroxamic acid: Formation of  $[Tc(NO)(AHK)2(H2O)]^+$  and implication for the UREX process [Text] / Cynthia-May S. Gong, Wayne W. Lukens, Frederic Paneau, et al. // Inorganic Chemistry. – 2008. – № 47. – P.6674-6680.
45. Ways of Technetium and Neptunium Localization in Extraction reprocessing of Spent Nuclear Fuel from Nuclear Power Plants process [Text] / N.D. Goletsky, B.Ya. Zilberman, Yu.S. Fedorov, et al. // Radiochemistry. – 2014. – Vol. 56. – № 5. – P.501-514.
46. Methyl-hydrazine deoxidize Tc(VIII) in nitric acid in presence of U(VI) and behavior of technetium in U/Pu splitting stage of APOR process [Text] / Fang LIU, WaNG Hui, JIA Yong-Fen, et al. // Energy Procedia. – 2013. – № 39. – P.358-364.
47. The separation of Neptunium and Technetium in an advanced PUREX process [Text] / Gunzo Uchiyama, Toshide Asakura, Shinobu Hotoku, et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1998. – Vol. 16. – № 5. – P.1191-1213.
48. New solvent extraction process for minor actinides [Text] / C. Madic, F. Tesfard, M.J. Hundson, et. al. // Report CEA-R-6066. – 2004. – P.457-462.
49. TALSPEAK: a new method of separating americium and curium from lanthanides by extraction from aqueous solution of an aminopolyacetic acid complex with monoacidic

---

organophosphate or phosphanate [Text] / B. Weaver, F.A. Kappelman // US Atomic Energy Commission. – 1964. – P.69.

50. A TBP/BTBP – based GANEX separation process. Part 1. Feasibility [Text] / E. Ancheim, C. Ekberg, A. Fermvik, et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2010. – № 28. – P.437-458.

51. Technetium chemistry in a novel group actinide extraction process [Text] / E. Ancheim, C. Ekberg, A. Litteley, et al. // Radioanalytical Nuclear Chemistry. – 2013. – № 296. – P.743-748.

52. Takeuchi, M. / Solvent Extraction of Tc(VII) and Re(VII) from Nitric Acid Solution With the Mixture of CMPO and TBP [Text] / M. Takeuchi, S. Tanaka, M. Yamawaki // Radiochimica Acta. – 1993. – № 63. – P.97-100.

53. Takeuchi, M. / Infrared and NMR studies on rhenium (VII) complexes with CMPO and TBP [Text] / M. Takeuchi, S. Tanaka, M. Yamawaki // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1994. – 12(5). – P.987-1000.

54. Numerical modeling for soextraction of Tc(VII) with U(VI) by n-octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide from nitric acid solution [Text] / M. Takeuchi, S. Tanaka, M. Yamawaki, et al. // Journal of Nuclear Science and Technology. – 1995. – 32(5). – P.450-455.

55. Coextraction Behavior of Tc(VII) and U(VI) by CMPO [Text] / M. Takeuchi, S. Tanaka, M. Yamawaki, et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1995. – 13(1). – P.43-57.

56. Reaction stoichiometry for coextraction of technetium(VII) with uranium(VI) by CMPO [Text] / M. Takeuchi, S. Tanaka, M. Yamawaki, et al. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1995. – 191(1). – P.189-199.

57. Takeuchi, M. / Temperature effect on technetium(VII) extraction by CMPO and TBP [Text] / M. Takeuchi, S. Tanaka, M. Yamawaki // Journal of Nuclear Materials. – 1997. – № 247. – P.203-207.

58. Role of acetohydroxamic acid in selective extraction of technetium and uranium employing N,N-dihexyloctamide as extractant [Text] / N. Kumari, P.N. Pathak, D.R. Prabhu, et al. // Separation science and Technology. – 2011. – № 46. – P.79-86.

59. Comparison of the plant requirements. Process performance and waste management for potential processes for partitioning of high level waste. [Text] / R.P. Bush, A.L. Mills, M.L.

---

Staern // In Global, International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle system, Palais des Congres, Versailles, France, 1995. – P.37-41.

60. Xiogui, F. / The extraction and stripping behavior of heptavalent technetium with trialkyl phosphine oxide [Text] / F. Xiogui, S. Chougli // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2001. – 19(1). – P.51-60.

61. Пат. 2180868 Российская Федерация, МПК G21F9/06, B01D11/04. Способ экстракционного выделения цезия, стронция, технеция, редкоземельных и актинидных элементов из жидких радиоактивных отходов [Текст] / Зайцев Б.Н., Есимантовский В.М., Лазарев Л.Н., Дзекун Е.Г., Романовский В.Н., Тодд Т.А., Брюер К.Н., Хербст Р.С., Лоу Д.Д.; заявитель и патентообладатель заявители и патентообладатели Российская Федерация в лице Федерального агентства по атомной энергии, Государственное унитарное предприятие Научно-производственное объединение «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»; заявл. 07.12.1999; опубл. 27.03.2002.

62. Chaiko, D.J., Vojita, Y. / Extraction of technetium from simulated Hanford Tank Wastes [Text] / D.J. Chaiko, Y. Vojita // Separation science and Technology. – 1995. – 30(7-9). – P.1123-1137.

63. Sasaki, Y. / Highly selective extraction of  $TcO_4^-$ ,  $ReO_4^-$  and  $MoO_4^{2-}$  by the new ligand 2,2'-(methylimino)bis(N,N-dioctylacetamide) MIDOA [Text] / Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, T. Kimura // Chemistry Letters. – 2007. – № 36. – P.1394-1395.

64. Boyd, G.E. / Solvent extraction of heptavalent technetium/ G.E. Boyd, Q.V. Larson // Journal of Physical Chemistry. – 1960. – № 64. – P.988-996.

65. Extraction of the elements as quaternary (propyl, butyl and hexyl) amine complex [Text] / W.J. Maeck, G.L. Booman, M.E. Kussy, et al. // Analytical Chemistry. – 1961. – № 33. – P.1775-1780.

66. 2,2'-(methylimino)bis(N,N-dioctylacetamide) (MIDOA), a new tridentate extractant for technetium (VII), Rhenium (VII), Palladium(II) and Plutonium(IV) [Text] / Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, T. Kimura, et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2009. – № 27. – P.378-394.

67. An additional insight into the correlation between the distribution ratios and the aqueous acidity of the TODGA system [Text] / Y. Sasaki, Y.P. Rapold, M. Arisaka, et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2007. – № 25. – P.187-204.



- 
68. Technetium (VII) and rhenium(VII) extraction by new diamide reagent 2,2'-(imino)bis(N,N-dioctylacetamide)(IDAA) [Text] / Y. Sasaki, Y. Sugo, M. Saeki, et al. // Solvent Extraction Research and development. – 2011. – Vol.18. – P.69-74.
69. Shanker, R. / Solvent extraction of molybdenum and technetium with Alamine 336 from nitric acid solutions [Text] / R. Shanker, K.S. Venkateswarlu // Separation Science. – 1976. – 11(6). – P.591-596.
70. Экстракция америция, европия, технеция и палладия фосфорилированными каликсаренами из азотнокислых сред [Текст] / Смирнов И.В., Караван М.Д., Ефремова Т.И., Бабаин В.А., Мирошниченко С.И., Черенок С.А., Кальченко В.И. // Радиохимия. – 2007– Т. 49. – № 5. – С.423-431.
71. Solvent extraction of pertechnetate and perhenate from the nitrate-rich acidic and alkaline aqueous solutions [Text] / K.M. Rohal, D.M. Seggen, J.F. Clark, et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1996. – №14. – P.401-416.
72. Salaria, G.B. / Liquid-liquid extraction of pertechnetate ion with methyltricaprylammonium chloride [Text] / G.B. Salaria, C.L. Rulfs, P.J. Elving // Analytical Chemistry. – 1963. – № 35. – P.983-991.
73. Exploratory study of complexant concentration waste processing [Text] / G.J. Lumetta, L.A. Bray, D.E. Kurath, et. al. // Western Report PNL- 8438. – 1993. – P.43.
74. Extraction and reductive stripping of pertechnetate from spent nuclear fuel waste streams [Text] / I.A. Shkrob, T.W. Martin, D.C. Stepinski, G.F. Vandergrift III, J.V. Muntean, M.L. Dietz // Separation science and Technology. – 2011. – Vol. 46. – № 3. – P.357-368.
75. Sanullah, I. / Optimisation of various factors for the Separation of Technetium Using Anion-Exchange Resin [Text] / I. Sanullah // Separation science and Technology. – 1994. – 29(2). – P.239-247.
76. Reillex™ – HPQ anion exchange column chromatography: removal of pertechnetate ion from DSSF-5 simulant at various flow rates [Text] / R. Ashley, J.R. Ball, G.D. Whinter, et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1999. – № 17 – P.1543-1556.
77. Sorption behavior of pertechnetate ion on Reillex™ – HPQ anion exchange resin from Hanford and Melton valley tank waste simulants and sodium hydroxide/sodium nitrate solutions [Text] / K.R. Ashley, J.R. Ball, G.D. Whinter, et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1998. – № 16 – P.843-851.

- 
78. Sorption behavior of pertechnetate ion on Reillex™ – HPQ anion exchange resin from nitric acid and sodium hydroxide solutions [Text] / K.R. Ashley, S.L. Cobb, S.D. Radzinski, et al. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1996. – №14. – P.263-284.
79. Partitioning behavior of <sup>99</sup>Tc and <sup>129</sup>I from simulated Hanford tank wastes using polyethylene glycol based aqueous biphasic systems [Text] / R.D. Rodgers, A.H. Bond, C.B. Bauer, et al. // *Separation science and Technology*. – 1995. – № 30– P.699-707.
80. Aqueous biphasic extraction chromatography (ABECTM): uptake of pertechnetate from simulated Hanford tank wastes [Text] / R.D. Rodgers, S.T. Griffin, E.P. Horwitz, et al. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1997. – 15(4) – P.547-562.
81. Design, synthesis and uptake performance of ABEC® resins for the removal of pertechnetate from alkaline radioactive waste [Text] / A.H. Bond, F.W.K. Chang, A.H. Thakkar, et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1999. – 38(4). – P.1683-1689.
82. Superlig® 639 sorption data for technetium from Hanford tank waste supernatants [Text] / N.M. Hassan, D.W. King, D.J. McCabe, et al. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2002. – 20(2) – P.211-226.
83. Comprehensive scale testing of the ion exchange removal of cesium and technetium from Hanford tank wastes [Text] / D.J. McCabe, N.M. Hassan, D.W. King, et al. // *Proceedings of the Waste Management, WM.'01, Tucson, Arizona, June 2001*. – P.31-32.
84. Multiple ion exchange column test for technetium removal from Hanford Site tank 241-AW-101 with Superlig® 639 resin [Text] / N.M. Hassan, Kafi Adu-Wusu, C.A. Nash, et al. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2004. – 22(4) – P.663-680.
85. Kinetic Monte Carlo simulation of oxygen exchange surface [Text] / U. Pulkkinen, T.T. Rantala, T.S. Rontala, V. Lantto, et al. // *Journal of Molecular Catalysis*. – 2001. – № 166 – P.15-21.
86. Dusasfre, V. / Sb(III) as a surface site for water adsorption on Sn(Sb)O<sub>2</sub>, and its effect on catalytic activity and sensor behavior. [Text] / V. Dusasfre, D.E. Williams // *Journal of Chemical Physics*. – 1998. – № 102. – P.6732-6737.
87. Batzill, M. / The surface and materials science of tin oxide [Text] / M. Batzill, U. Diebold // *Progress in Surface Science*. – 2005. – № 79. – P.47-154.

- 
88. Risfo, K. / Selective sorption of technetium on Antimony-Doped Tin Dioxide [Text] / K. Risfo, H. Risfo // Separation Science and Technology. – 2011. – Vol. 46. – № 2. – P.315-320.
89. Сорбционное концентрирование Tc(VII) природными и синтетическими материалами из растворов различного состава [Текст] / Н.Н. Попова, Т.Н. Шарпова, И.Г. Тананаев, С.И. Ровный // Пятая Российская Конференция по Радиохимии, Дубна, 2006. – С.124
90. Separation of  $^{99}\text{TcO}_4^-$  ions from actual reprocessing waste solution by Poly(4-vinylpyridine- DVB) Based anion exchange [Text] / D. Banerjee, A. Rao Manjula, A. Joseph, A. Manjrekar, et. al. // ESETEC-2010, Santo André, C-32, 2010. — P.325-326.
91. Yamagishi, I. / Separation of technetium with active carbon [Text] / I. Yamagishi, M. Kubota // Journal of nuclear science and technology. – 1989. – Vol. 26. – № 1. – P.60-66.
92. Yamagishi, I. / Recovery of technetium with active carbon column in partitioning process of high level liquid waste [Text] / I. Yamagishi, M. Kubota // Journal of nuclear science and technology. – 1993. – Vol. 30. – № 7. – P.717-719.
- 93 Removal of  $^{99}\text{Tc}$  from low level radioactive liquid waste using commercial anion exchanger resin [Text] / De Vaishali, N.L. Sonar, Y. Raghavendra, et al. // Distillation Water Treatment. – 2012. – Vol. 33. – № (1-3). – P.22-28.
94. Macasek, F. / Solvent extraction enhanced microfiltration of strontium and technetium with Di-2-Ethylhexylphosphoric acid and quaternary ammonium salts [Text] / F. Macasek, A. Danihlik // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2013. – Vol. 16. – № 2. – P.587-596.
95. Technetium Incorporation into Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [Text] / F.N. Skomurski, K.M. Rosso, K.M. Krupka, et al. // Environmental Science & Technology. – 2010. – № 44. – P.5855-5861.
96. The Biogeochemistry of Technetium: A review of the behavior of an artificial element in the natural environment [Text] / J.P. Icenhower, N. Qafoku, J.M. Zachara, et al. // American Journal of Science. – 2010. – 310(8). – P.721-752.
97. Свойства и условия образования технеций-палладий содержащих осадков в процессах переработки ОЯТ применительно к экстракционному аппарату восстановительного разделения урана и плутония [Текст] / А.Б Мелентьев, А.Н. Машкин, В.А. Мишарин и др. // Вопросы радиационной безопасности. – 2011. – № 1. – С.50-65.

- 
98. Технеций [Текст] / Котегов К.В., Павлов О.Н., Шведов В.П. // М.: Атомиздат, 1965. – 120 с.
99. Некоторые химические свойства технеция [Текст] / Герлит Ю.Б. // Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. - М.: Госхимиздат, 1958. – Т. 7. – С.183-190.
100. Технеций [Текст] / В.И., Спицын А.Ф., Кузина // М.: Наука, 1981. – 148 с.
101. Cui, D. / Reduction of pertechnetate by ferrous iron in solution: Influence of sorbed and precipitated Fe (II) [Text] / D. Cui, T. E. Eriksen // Environmental science & technology. – 1996. – 30(7). – P.2259-2262.
102. Prospects for Development of a Process for Recovering Technetium from spent Fuel of Nuclear Power Plants [Text] / B.Ya. Zilberman, Yu.A. Pokhitonov, M.Yu. Kirshin, et al. // Radiochemistry. – 2007. – Vol. 49. – № 2. – P.156-161.
103. Extraction and reductive stripping of pertechnetate from spent nuclear waste streams [Text] / I.A. Shkrob, T.W. Marin, D.C. Stepinski, et al. // Separation science and Technology. – 2011. – № 46. – P.357-368.
104. N.P. Laverov, S.V. Yuditsev, B.I. Omel'yanenko / Isolation of long-lived technetium-99 in confinent matricees [Text] / N.P. Laverov, S.V. Yuditsev, B.I. Omel'yanenko // Geology of ore deposit. – 2009. – 5(4). – P.259-274.
105. Reduction and immobilization of technetium by Fe(II) associated with clay mineral nontronite [Text] / Deb P. Jaisi, Hailiang Dong, Andrew E. Plymale, et al. // Chemical Geology. – 2009. – № 264. – P.127-138.
106. Technetium chemistry and radiopharmaceuticals [Text] / K. Schwochau // Weinheim: Wiley-VCH, 2000. – P.460.
107. Kuzina, A.F., German, K.E., Spitsyn, V.I. / Thermal decomposition of tetraalkylammonium pertechnetates [Text] / Kuzina A.F., German K.E., Spitsyn V.I. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 1987. – Vol. 32(1). – P.83-86.
108. TPPTcO4Immobilization [Text] / E. Mausolf, I. Drossler, F.F. Poineau, et al. // Radiochim acta. – 2012. – Vol. 100. – № 1. – P.325-328.
- 109 Структура и растворимость пертехнетата и перренатата тетрапропиламмония [Текст] / Герман К.Е., Григорьев М.С., К. Ден Овер, Марук А.Я. и др.// Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 6. – С.782-786.

- 
- 110 Ph. Separation du technetium: synthese des resultats de l'etude de conversion des pertechnetate en technetium metal ou carbure [Text] / K.E. Guerman, Masson M., Dancausse J. Note technique NT SPHA/00/07. CEA/VALRHO Marcoule (France), 2000. – P.76.
- 111 Герман, К.Э.. [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14 защищена 03.11.11 / Герман Константин Эдуардович – М., 1989. – 156 с.
- 112 Ion association tetraalkylammonium pertechnetate solutions [Text] / K.E. German, S.V. Kryutchkov, L.I. Belaeva, et al // Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry. – 1988. – Vol. 121. – № 2. – P.515-521.
- 113 The removal of the pertechnetate ion and actinides from radioactive waste streams at Hanford, Washington, USA and Sellafield, Cumbria, UK: the role of iron-sulfide-containing absorbent materials [Text] / J.H.P. Watson, D.C. Ellwood // Nuclear Engineering And Design. – 2003. – 226. – P.375-385.
- 114 Katsuo, Tio / Effect of denitration with formic acid on precipitation and volatilization of renum and technetium [Text] / Tio Katsuo, Kanno Takuji // Journal Nuclear Science and Technology. – 1986. – 23(1). – P.37-43.
- 115 Volatilization of Technetium from simulated reprocessing solutions [Text] / TF. Hoshikawa, A. Sasahira, T. Fukasawa, et. al. // Journal Nuclear Science and Technology. – 1996. – 33(9). – P.728-730.
- 116 Darab, J.G. / Chemistry of Technetium and Rhenium during Low-Level Radioactive Waste Vitrification [Text] / J.G. Darab, P.A. Smith // Chemical materials. – 1996. – Vol.8. – №. 5. – P.1004-1021.
- 117 Improved Technetium Retention in Hanford LAW Glass - Phase 1 [Text] / T. May, K.S. Matlack, I.S. Muller, et. al. // Final Report, RPP-RPT-45887. – 2010. – P.45.
- 118 Iron Phosphate Glass for Immobilization of Hanford LAW [Text] / C.S. Kim, D. Zhu, D.E. Day, et. al. // In Environmental Issues and Waste Management Technologies IX, Ceramic Transactions. – 2004. – Vol.155. – P.309-318.
- 119 Kim, D. / Phosphate Glasses for Vitrification of Wastes with High Sulfur Content [Text] / D. Kim, J.D. Vienna, P. Hrma // In Environmental Issues and Waste Management Technologies VIII, Ceramic Transactions. – 2003. – 143. – P.337-345.
- 120 Data Package for Secondary Waste Form Down-Selection—Cast Stone [Text] / R.J. Serne, J.H. Jr. Westsik // PNNL-20706. – 2011. – P.34.

- 
121. Challenging Applications for Hydrated and Chemical Reacted Ceramics [Text] / C.A. Langton // DP-MS-88-163. – 1988. – P.44.
122. Evolution of Technetium Speciation in Reducing Grout [Text] / W.W. Lukens, J.J. Bucher, D.K. Shuh, et.al. // Environmental Science and Technology. – 2005.– 39. – P.8064-8070.
- 123 Отверждение гомогенных и гетерогенных среднеактивных отходов в цементные матрицы. V Российская конференция по Радиохимии [Текст] / О.М. Слюнчев, П.В. Козлов, П.А. Бобров, и др. // Дубна, 2006. – С.254-255.
- 124 The biogeochemistry of technetium: a review of the behavior of an artificial element in the natural environment [Text] / J.P. Icenhower, N.P. Qafoku, J.M. Zachara, et. al. // American Journal of Science. – 2010. – 310. – P.721-752.
125. The Biogeochemistry of Technetium: A review of the behavior of an artificial element in the natural environment [Text] / J.P. Icenhower, N. Qafoku, J.M. Zachara, et.al. // American Journal of Science. – 2010. – 10(8). – P.721-752.
126. Reduction of pertechnetate [Tc(VII)] by aqueous Fe(II) and the nature of solid phase redox products [Text] / J.M. Zachara, S.M. Heald, B-H. Jeon, et. al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – 71. – P. 2137-2157.
127. Heterogeneous Reduction of Tc(VII) by Fe(II) at the Solid-Water Interface [Text] / T. Peretyazhko, J.M. Zachara, S.M. Heald, B-H Jeon, et. al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2008. – 72. – P.1521-1539.
128. Radionuclide Behavior in the Near-field of a Geological Repository for Spent Nuclear Fuel [Text] / V.M.H. Geckeis, E. Gonzalez-Robles, A. Loida, et. al. // Radiochimica Acta. – 2012. – 100. – P.699-713.
129. Technetium Incorporation into Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [Text] / F.N. Skomurski, K.M. Rosso, K.M. Krupka, et. al. // Environmental Science and Technology. – 2010. – 44. – P.5855-5861.
- 130 Yangh, R.Lu / Goethite,  $\alpha$ -FeO(OH), from single-crystal data [Text] / R.Lu. Yangh, Rt. Downs, G. Costin // Acta Crystallographich, Section E. – 2006. – E62. – P.250-252.
131. Technetium Removal Technology Down-Selection Data Package [Text] / D.J. McCabe, M.R. Poirier, D.T. Hobbs // SRNL-STI-2012-00476, SC. – 2012. – P.35.

- 
132. Immobilization of <sup>99</sup>Tc by Fe(II)-Goethite and Limited Reoxidation [Text] / W. Um, H.S. Chang, J.P. Icenhower, et. al. // Environmental Science & Technology. – 2011a. – 45(11). – P.4904-4913.
- 133 Phillips, J.D. / "Designing wastefoms for technetium: anion capture with layered double hydroxides [Text] / J.D. Phillips, L.J. Vandeperre // In DIAMOND'10 Conference, Decommissioning, Immobilisation and Management of Nuclear Waste for Disposal, Manchester (UK) . – 2010. – P. 132-136.
- 134 Dash, A. / <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc separation: An assessment of technology options [Text] / A. Dash, F.F. Knapp, Jr., M.R.A. Pillai // Nuclear Medicine and Biology. – 2013. – 40. – P.167-176.
135. Sorption of MO/ (M = Tc, Re) on Mg/AL Layered Double Hydroxide by Anion Exchange [Text] / M.J. Kang, S.W. Rhee, H. Moon, et. al. // Radiochimica Acta. – 1996. – 75. – P.169-173.
136. Comparison of Sorption Behavior of I<sup>-</sup> and TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> on Mg/AL Layered Double Hydroxide [Text] / M.J. Kang, K.S. Chun, S.W. Rhee, et. al. // Radiochimica Acta. – 1999. – 85. – P.57-63.
- 137 Cement Chemistry [Text] / Taylor HFW // London: Thomas Tedford Publishing, 1997. – P.480.
- 138 Designing wastefoms for technetium: anion capture with layered double hydroxides [Text] / Phillips JD and LJ Vandeperre // In DIAMOND'10 Conference, Decommissioning, Immobilisation and Management of Nuclear Waste for Disposal, Manchester (United Kingdom). 2010. – P.96-101.
- 139 Johnson, G.M. / Synthesis of a range of anion-containing gallium and germanium sodalities [Text] / G.M. Johnson, P.J. Mead, M.T. Weller // Microporous and Mesoporous Materials. – 2000. – 38. – P.445 -460.
- 140 High Strength Phosphate Cement Using Industrial Byproduct Ashes [Text] / A.S. Wagh, S.Y. Jeong, D. Singh // Proceedings of the 1st International Engineering Foundation Conference on High Strength Concrete, Kona (HI), 1997. – P.542-533.
141. Magnesium Potassium Phosphate Ceramic for <sup>99</sup>Tc Immobilization [Text] / D. Singh, V.R. Mandalika, S.J. Parulekar, et. al. // Journal of Nuclear Materials. – 2006. – 348. – P.272-282.

- 
- 142 Low Temperature Waste Immobilization Testing [Text] / R.L. Russell, M.J. Schweiger, J.H. Westsik, Jr., et. al. // PNNL-16052, Rev. 1. – 2006. – P.21.
- 143 Technetium Immobilization [Text] / J.H. Westsik, Jr., K.J. Cantrell, R.J. Serne, N.P. Qafoku, , PNNL-23329 EMSP-RPT-023. – 2014. – P.51.
- 144 Shannon, R.D. / Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chacogenides [Text] / R.D. Shannon // Acta Crystallographica. – 1976. – A32. – P.751-767.
145. HIPed Tailored Ceramic Waste Forms for the Immobilization of Cs, Sr and Tc [Text] / M.L. Carter, M.W.A. Stewart, E.R. Vance, et. al. // Proceedings of the Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems “GLOBAL '07”, Idaho Falls (USA) 2007. – P.1022-1028.
- 146 Immobilization of Separated Tc and Cs/Sr in Synroc [Text] / K.P. Hart, E.R. Vance, R.A. Day, et. al. // Materials Research Society Symposium Proceedings Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX. – 1996. – 412. – P.281-287.
- 147.. "Synroc Derivatives for the Hanford Waste Remediation Task [Text] / E.R. Vance, K.P. Hart, R.A. Day, et. al. // Materials Research Society Symposium Proceedings Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX. – 1997. – 465. – P.341-348.
148. Further Studies of Synrock Immobilization of HLW Sludges and Tc for Hanford Tank Wastes Remediation [Text] / E.R. Vance, K.P. Hart, M.L. Carter, et. al. // Materials Research Society Symposium Proceedings Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI. – 1998. – 506. – P.89-293.
- 149 Immobilization and Behavior of Technetium in a Magnesium Titanate Matrix for Final Disposal [Text] / M.J. Exter, S. Neumann, T. Tomasberger // Materials Research Society Symposium Proceedings Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX. – 2006. – 932. – P.567-574.
- 150 Study of crystalline ceramics for immobilization of <sup>99</sup>T [Text] / Korneyko YI, VM Garbuzov, OV Schmidt, et. al. // Materials Research Society Symposium Proceedings Scientific Basis for Nuclear Waste Management, 2009. – 1193. – P.33-37.
151. Crystalline Titanate Ceramic for Immobilization of Tc-99 [Text] / Y.I. Korneyko, S.N. Britvin, B.E. Burakov, et. al. // Materials Research Society Symposium Proceedings Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXV, 2012. – 1475. – P.185-190.



- 
- 152 Layered hydrazinium titanate: advanced reductive adsorbent and chemical toolkit for design of titanium dioxide nanomaterials [Text] / S.N. Britvin, A. Lotnyk, L. Kienle, et. al. // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – 133(24). – P.9516-9525.
- 153  $^{99}\text{Tc}$  and Re incorporated into metal oxid polyoxome-talates: oxidation state stability elucidated by electrochemistry and theory [Text] / D. McGregor, B.P. Burton-Pye, I.M. Mbomekalle, et. al. // Inorganic Chemistry. – 2012. – 51. – P.9017-9028.
- 154 Плеханов, Ю.В. / Электронная структура металлического технеция в приближении метода Ха-дискретного варьирования [Текст] / Ю.В. Плеханов, К.Э. Герман, Р. Секине // Радиохимия. – 2003. – 45(3). – P.217-222.
- 155 Сидоренко, Г.В. / Газофазное осаждение технециевых покрытий путем термолиза летучих карбонильных комплексов. I. Условия и эффективность осаждения покрытий из различных исходных соединений [Текст] / Г.В. Сидоренко, А.Е. Мирославов, Д.Н. Суглобов // Радиохимия. – 2009. – Vol. 51. – №6. – P.503–508.
- 156 Corrosion and Passivity of Technetium waste Forms Exposed To Various Aqueous Environments [Text] / D. Kolman, G. Javinien, C. Taylor, et.al. // CORROSION 2011, 2011. – P.19.
157. Epsilon metal waste form for immobilization of noble metals from used nuclear fuel [Text] / J.V. Crum, D. Strachan, A. Rohatgi, et. al. // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – 441. – P.103-112.
- 158 Utsunomiya, S. / The Fate of the Epsilon Phase (Mo-Ru-Pd-Tc-Rh) in the UO<sub>2</sub> of the Oklo Natural Fission Reactors [Text] / S. Utsunomiya, R.C. Ewing // Radiochimica Acta. – 2006. – 94. – P.749-753.
- 159 Summary Report on the Epsilon-Metal Phase as a Waste Form for  $^{99}\text{Tc}$  [Text] / D.M. Strachan, J.V. Crum, E.C. Buck, et. al. // PNNL-19828. – 2010. – P.35.
- 160 Cui D. / On metal Aggregates in spent fuel, synthesis and Leaching of Mo-Ru-Pd-Rh alloy [Text] / D. Cui, T. Eriksen, U-B. Eklund // Materials research society symposium orceedings. – 2001. – 663. – P.427-434.
- 161 Taylor, C. / Cohesive Relations for Surface atoms in the Iron-Technetium binary system [Text] / C. Taylor // Journal of Metallurgy. – 2011. – P.1-8.

- 
- 162 MooreHigh-resolution characterization of the surface properties of Tc-alloy waste forms from first-principles and experiment [Text] / C.D. Taylor, P. David // 218th ECS Meeting, The Electrochemical Society, Abstract #1263, 2010. – P.32.
- 163 Zinkevich, M. / Thermodynamic modeling of the Fe-Mo-Zr system [Text] / M. Zinkevich, N. Mattern, N. // Acta Materialia. – 2000. – 50. – P.588-593.
- 164 Electron microscopy characterization of Tc-bearing metallic waste forms-final report [Text] / E.C.Buck, D.Neiner FY10. // FCR&D-PN1015030307, PNNL-19837. – 2010. – P.18.
- 165 McDeavitt, S.M. / "Evaluation of stainless steel-zirconium alloys as high-level nuclear waste forms [Text] / S.M. McDeavitt, D.P. Abraham, J.Y. Park // Journal of Nuclear Materials. – 1998. – 257. – P.21-34.
- 166 Abraham, D.P. / Microstructure and Phase Identification in Type 304 Stainless Steel-Zirconium Alloys [Text] / D.P. Abraham, S.M. McDeavitt, J. Park // Metallurgical and Materials Transactions. – 1996. – 27A. – P.2151-2159.
- 167 Immobilization of Technetium in a Metallic Waste [Text] / S.M. Frank, D.D. Keiser, Jr., K.C. Marsden. Form // INL/CON-07-12883. – 2007. – P.64.
- 168 McDeavitt, S.M. / Evaluation of stainless steel-zirconium alloys as high-level nuclear waste forms [Text] / S.M. McDeavitt, D.P. Abraham, J.Y. Park // Journal of Nuclear Materials. – 1998. – 257. – P.21-34.
- 169 Immobilizing Tc-Bearing Waste Streams in an Iron-Based Alloy Waste Form [Text] / W. Ebert, M. Williamson, S. Frank // AFCI-WAST-PM0-MI-DV-2009-000160. – 2009. – P.54.
- 170 Initial characterization and performance evaluation of a zirconium-based metallic waste form [Text] / M. Kane, R. Sindelar // GNEP-WAST-WAST-TD-RP-2008-000299, SRNS-STI-2008-00013. – 2008. – P.20.
- 171 Анализ контактных и проводниковых сплавов [Текст] / Н.Ф. Будяк, Т.А Екименкова // М.: Металлургия, 1975. – С.24.
- 172 Медь [Текст] / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова // М.: Наука, 1990. – С.106.
- 173 Рябчиков, Д. И., Рябухин, В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д. И. Рябчиков, В.А. Рябухин – М.: Наука 1966. – 166 с.
- 174 ГОСТ Р 52126-2003. ОТХОДЫ РАДИОАКТИВНЫЕ. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. - М.: ВНИИНМ, 2004. – 8 с.

- 
- 175 Inskip, R.G. / Infra-red spectra of metal complex ions below  $600\text{cm}^{-1}$  – I. The spectra of the tris complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine with the transition metals iron(II) through zinc(II) [Text] / R.G. Inskip // *Inorganic chemistry*. – 1962. – Vol. 24. – P.763-776
- 176 Inskip, R.G. / Infrared spectra of metal complex ions below  $600\text{ cm}^{-1}$  .The spectra of the tris complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine with the transitional metals iron(II) through zinc(II) [Text] / R.G. Inskip // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1962. – 24. – P.763 -776.
- 177 Infrared and Electronic Spectra of the Technetium Oxy-compounds [Text] / M. Baluka, J. Hanuza, and B. Jezowska-Trzebiatowska // *Journal of Chemical Physics*. – 1964. – 41. – P.215-225.
- 178 Иванов, С.М., Зубарев, А.А. Синтез комплексных соединений. Успехи в химии и химической технологии. / С.М. Иванов, А.А. Зубарев, 2014. – Том XXVIII. – № 4. – 47 с.
- 179 Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото, — М.: Мир 1966. — P.412.
- 180 Bellami, L. IR spectra of the molecules / L. Bellami, — М.: Foreign literature, 1957. — 444 p.
- 181 Enemark, J.H. / Principles of structure, bonding, and reactivity for metal nitrosyl complexes [Text] / J.H. Enemark, R.D. Feltham // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1974. – 13. – P.339-406.
- 182 RoyChowdhury, S. /first heterobimetallic one dimension cyano bridged nitrosyl complex containing an alkaline earth metal: synthesis, characterization and crystal structure of the complex  $[\text{Sr}(\text{phen})_2(\text{DMF})_2][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$  [Text] / S. RoyChowdhury, Y.Y. Takomiyama, R. Bhattacharyya // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2004. – 7. – P.1117-1119.
- 183 Chen, S.-M. Bicalyst electrocatalytic and oxidation of nitrate by Fe(II) and Cu(II) complex in the same solution [Text] / S.-M. Chen // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1998. – 457. – P.23-50.
- 184 Behaviour of Technetium in the Extraction with Tributyl Phosphate in the Purex Process [Text] / Kolarik, Z., Petrich, G., and Bleyl, H.J. // *Proceedings of ISEC'90, Kyoto (Japan),1990*. – Vol. 1. – P.561-566.

- 185 Атрощенко, В.И. Технология азотной кислоты / Атрощенко В.И., Каргин С.И. – М. - Л.: Государственное научно-техническое издательство, Техническая литература, 1949, — 378 с.
- 186 Рапопорт, Ф.М. Лабораторные методы получения чистых газов: научное издание / Ф.М. Рапопорт, А.А. Ильинская — М.: Госхимиздат, 1963. — 419 с.
- 187 Crystal structure of *tris*(1,10-phenantroline) iron(II) dinitrate dehydrate [Text] / I.G. Filipova, Yu.A Simonov, M. Gdanets, et. al. // Journal of structural chemistry. – 2005. – 46. – 6. – P.1095-1098.
- 188 Tangen, E. Bonding low-coordinate complexes [Text] / A dissertation for the degree of Philosophiae Doctor: defended 01.08 / Espen Tangen – Tromsø (Norway), 2007. – P.67.
- 189 Lewandowska, H. Coordination Chemistry of Nitrosyls and Its Biochemical Implications [Text] / H. Lewandowska // Structure and Bonding. – 2013. – 153. – P.45-114.
- 190 Jamall, M.M. El., Hammud, H.H. About the instability of  $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$  [Text] / M.M. El Jamall, H.H. Hammud // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2008 43. – 3. – P.349-356.
- 191 Chemistry of the elements [Text] / N.N. Greenwood, A. Earnshaw // England: Elsevier Ltd, 1984, 1997. – P.423.
- 192 X-ray crystal structure, EPR and electrochemical studies of two novel cyanonitrosylrhenates:  $\text{K}_2[\text{Re(NO)(CN)}_5] \cdot (\text{Phen})_6 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}[\text{Re(NO)(H}_2\text{O)(CN)}_4] \cdot (\text{Phen})_5 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [Text] / S. RoyChowdhury, S. Dinda, S. Chakraborty, et. al. // Inorganic Chemistry Communications. – 2005. – 8(1). – P.61-64.
- 193 Lijuan, L. / Some coordination chemistry of non-heme iron nitrosyl complexes [Text] / L. Lijuan // Comments on Inorganic Chemistry. – 2002. – 23. – P.335-353.
- 194 Keller, A. / Reductive nitrosylation of molybdate(VI) by hydroxylamine in alcoholic solutions. Preparation, spectroscopic characterization and electronic structure of mono- and dinitrosyl molybdenum complexes. Crystal structure of  $[\text{Mo(NO)Cl(OMe)}_2(\text{phen})] \cdot \text{MeOH}$  [Text] / A. Keller, L. Szterenber, T. Glowiak // Inorganica Chimica Acta. – 1992. – 202. – P.19-25.
- 195 Bitterwolf, T.E. / Photolysis of  $[\text{Ru(bipy)}_2(\text{NO)Cl}](\text{PF}_6)_2$  in frozen ionic glass matrices. Evidence for nitrosyl linkage isomerism and NO-loss in a physiologically relevant nitric oxide

---

source [Text] / T.E. Bitterwolf / *Inorganic Chemistry Communications*. – 2008. – Vol. 11. – № 7. – P.772–773.

196 New nitrosyl ruthenium complex  $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcype})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ : Synthesis, electrochemistry, NMR and ESI-MS/MS studies [Text] / G.V. Poelhsitz, A.L. Bogado, G. Donizetti de Souza, et. al. // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2007. – Vol. 10. – № 2. – P.133–138.

197 NearInfrared Light Activated Release of Nitric Oxide from Designed Photoactive Manganese Nitrosyls: Strategy, Design and Potential as NO Donors [Text] / A.A. Eroy-Reveles, Y. Leung, C.M. Beavers, et. al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – 1. – P.4447-4458.

198 Nitrosyl Complexes in Inorganic Chemistry, Biochemistry and Medicine II [Text] / R. Wang, X. Wang, E. B. Sundberg, et. al. // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – P.9779–9785.

199 Пат. 2106352.: C07F15/06, A01N55/02. Моногидрат комплекса хлорида кобальта с *n*-окисью 2- метилпиридина, обладающий свойством повышать продуктивность гороха [Текст] / Дульнев П.Г., Кругова Е.Д., Донченко П.А., Мусатов А.Г., Мануильский В.Д., Вилесов Г.И., Бойко А.П.; заявители и патентообладатели Российская Федерация в лице Федерального агентства по атомной энергии, Научно-инженерный центр "Аксо" АН Украины (UA)– № 2005131461/06; заявл. 18.09.1992; опубл. 10.03.1998.

200 Nageswara R.N. / Synthesis and characterization of *trans*- $[\text{Re}(\text{L-L})_2\text{O}(\text{OH})](\text{ReO}_4)_2$  (L-L=2,2'-bipyridine, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) and *trans*- $[\text{Re}(\text{L-L})_2\text{O}_2]\text{ReO}_4$  (L-L=1,10-phenantroline) complex [Text] / R.N. Nageswara, K. Ulrich // *Polyhedron*. – 1992. – Vol. 11. – № 13. — P.1615-1622.

201 Transient absorption spectroscopy of the iron(II)  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  complex: Study of the non-radiative relaxation of an isolated iron(II) complex [Text] / J. Tribollet, G. Galle, G. Jonusauskas, et. al. // *Chemical Physics Letters*. – 2011. – 513. – P.42–47.

202 Garraway, J. / The technetium-catalysed oxidation of hydrazine by nitric acid [Text] / Garraway J., Willson P.D. // *Journal of the Less-common metals*. – 1984. – 97. – P.191-203.

203 Обручникова Я.А. Химические формы технеция при его восстановлении и осаждении в азотнокислых растворах [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 защищена 12.12.13 / Соловьева Виктория Викторовна. – М., 2013. – 130 с.

---

204 Витушкина, С.В. / Термические и спектральные свойства новых смешанно-лигандных комплексов переходных металлов с 1,3-дителиол-2-тион-4,5- дителиолатом и гетероциклическими диаминами [Текст] / С.В. Витушкина, В.А. Стародуб // Вестник Харьковского национального университета. – 2009. – 17(40) . – №870. – С.213-221.

205 Алиханян, А.С. / Термодинамическая устойчивость комплекса азотнокислого неодима с 1,10-фенантролином [Текст] / А.С. Алиханян, И.А. Солонина, М. Н. Родникова, //Журнал неорганической химии. – 2007. – том 52. – № 8. – С.1304-1306.

206 СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)»