



ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071. Тел. 955-46-01. Факс: 952 - 53 - 08. E-mail: dir@phyche.ac.ru
ОКПО 02699292, ОГРН 1037739294230, ИНН/КПП 7725046608/772501001

В диссертационный совет Д 501.001.42
по защите докторских и кандидатских
диссертаций по химическим наукам
при ФГБОУ «Московский
государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Бойцовой Татьяны Александровны на тему «Иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию сплавы, полученные из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II)» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14-радиохимия.

Возврат к бурному развитию атомной энергетики, наблюдающийся в последние годы не только в России, но и в других развивающихся экономиках мира, таких как Китай, Индия, Бразилия и во многих других странах, связан с пониманием особых возможностях мирных ядерных технологий. В то же время, в атомной отрасли установлены высокие стандарты к обеспечению безопасности не только на стадии работы атомных станций, но и при последующем обращении с образующимися в результате их работы радиоактивными отходами (РАО)., Входящий в состав этих отходов технеций-99 вызывает особое внимание, поскольку отличается высокой мобильностью в экосистемах и длительным периодом полураспада. В этой связи иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию матрицы без сомнения представляет собой **актуальную задачу**. Диссертационная работа Бойцовой Татьяны Александровны «Иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию сплавы, полученные из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II)» как раз и посвящена поиску

решения этой задачи в рамках одного из рекомендованных МАГАТЭ считающихся в последние годы весьма перспективным подхода – Metal waste forms (MWF).

В работе Т.А. Бойцовой последовательно решены важные задачи, возникающие при таком подходе к обращению с технеций-содержащими радиоактивными отходами: определены условия образования малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), изучен состав, строение малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), процесс их термического разложения с формированием устойчивых матриц, определен фазовый состав сплавов полученных при разложении пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) и оценена устойчивость данных матриц к выщелачиванию из них технеция. С точки зрения изученных в работе объектов и возможности их дальнейшего применения, работа Бойцовой Татьяны Александровны отличается **несомненной новизной и высокой практической значимостью.**

Оппонируемая работа состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, состоящей из 6 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 206 наименований. Диссертация изложена на 118 печатных страницах, содержит 28 рисунков и 28 таблиц.

В литературном обзоре автором рассмотрено поведение технеция в современных технологических схемах 1-ого экстракционного цикла PUREX-процесса. Ей проанализированы имеющиеся в открытом доступе, как в научных журналах, так и в научно-технических отчетах, в том числе в отчетах ДОО, США, литературные данные по существующим способам выделения технеция из азотнокислых растворов и растворов переработки ОЯТ. Продемонстрировано, что большинство известных методов непригодно для выделения технеция из растворов с высоким содержанием азотной кислоты, причем практически невозможно выбрать универсальный вариант, который позволил бы не только полностью выделить технеций из азотнокислых растворов, но и получить технеций в устойчивой форме, не прибегая к сложному аппаратурному оформлению и предварительной подготовке растворов. Т.А. Бойцовой рассмотрены различные матрицы и сплавы технеция с другими металлами, пригодные для его локализации на длительный срок. В результате предложены два новых соединения для выделения технеция и последующей конверсии их в матрицы для долговременного хранения.

Во второй главе автором описаны методики приготовления растворов и реагентов, синтеза новых соединений, термических исследований и др. Подробно приведены условия применения в работе методов инфракрасной (ИК) спектроскопии и приборы, использованные для этого / Shimadzu в KBr в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ /. Аналогичные данные приведены для работ, связанных с анализом видимых спектры технеция / спектрометре AvaSpec-2048/ и для термических

исследований -дериwатограммы осадков были получены Т.А.Бойцовой на приборе Setaram Evosys в атмосфере аргона в интервале температур от 20 до 900 °С. Для анализа новых соединений и Тс-содержащих матриц автор использовал сканирующий электронный микроскоп VEGA3 TESCAN. Состав образцов определен автором с помощью системы микроанализа с полупроводниковым детектором INCA Energy SEM. Фотографии осадков после прокаливания сняты на металлографическом микровизоре МИУ Vizor-MET 222. Дифрактограммы матриц изучены автором на дифрактометере ДРОН-УМ1 с использованием CuKa-излучения и сопоставлены с данными картотеки JCPDS.

В главе 3 разработаны синтетические методики для получения ряда неизвестных ранее соединений технеция - о-фенантролиновых и бипиридилных комплексов железа(II) и меди(II). Автором получены азотнокислые о-фенантролиновые (phen), бипиридилные (bipy) комплексы желе-за(II) и меди(II), а также комплексы с различным мольным соотношением данных органических лигандов. Комплексы полностью охарактеризованы современными методами физикохимического анализа.

В главе 4 разработаны методики осаждения технеция из азотнокислых растворов о-фенантролиновыми, би-пиридилными и «смешанными» комплексами железа(II) и меди(II) из водных азотнокислых растворов, моделирующих по составу растворы, образующиеся при переработке отработанного ядерного топлива.

В главе 5 автором изучены составы и структура образующихся соединений, причем все впервые полученные в процессе осаждения малорастворимые пертехнетаты о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) полностью охарактеризованы методом элементного анализа, ИК спектроскопии и ЯГР. Автором показано, что ИК спектры малорастворимых соединений, полученных в разных условиях (мольное соотношение комплекс/Тс при осаждении, температура растворов, концентрация азотной кислоты в растворе), но с применением одного осадителя, различались только интенсивностью полос. Сравнение мессбауэровских спектров азотнокислого ферроина и нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) позволило автору обнаружить, что спектр $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$ представляет собой ассиметричный дублет, причем одинаковые величины изомерных сдвигов, квадрупольного расщепления и ширин линий, характерные для обоих спектров, указывают на «идентичность» локального окружения атомов Fe^{2+} , входящего в состав комплексов.

Отмечая достоинства диссертационной работы, ее практическую значимость и научную новизну, следует указать на некоторые спорные положения и высказать замечания.

Замечания по работе.

Недостатком работы является отсутствие указания погрешностей определения экспериментальных результатов в таблице 24, хотя во всех остальных местах погрешности измерения указаны.

Следует отметить также, что при исследовании термических свойств методом ДТА-ДТГ применена только методика анализа с линейной разверткой температур. В результате получены дериватограммы, очень сложные для анализа. Возможно при использовании квази-изотермической методики, разработанной в свое время на заводах МОМ, Венгрия, удалось бы четче разделить различные фазы разложения соединений и формирования Тс-содержащих матриц. Впрочем, это не помешало автору на основании полученных результатов предложить достаточно достоверный механизм процесса разложения.

Автор полагает, что добавка олова в виде диоксида с последующим восстановлением приведет к образованию более стабильных к выщелачиванию матриц, обосновывая это тем, что олово является умеренным восстановителем и, следовательно, для него ожидаема низкая скорость коррозии в воде. Вероятно, в подобном анализе критическим будет наличие или отсутствие кислорода в среде, окружающей хранилище РАО.

В работе присутствуют немногочисленные опечатки, однако в целом оформление работы выполнено на высоком уровне. Указанные замечания не оказывают значительного влияния на общее очень хорошее впечатление от представленной работы.

Достоверность и высокое качество результатов работы Бойцовой Татьяны Александровны подтверждается применением современных и взаимодополняющих физико-химических методов исследования, хорошей воспроизводимостью полученных результатов, и также сопоставлением полученных результатов с результатами, представленными в мировой научной литературе по рассматриваемой тематике.

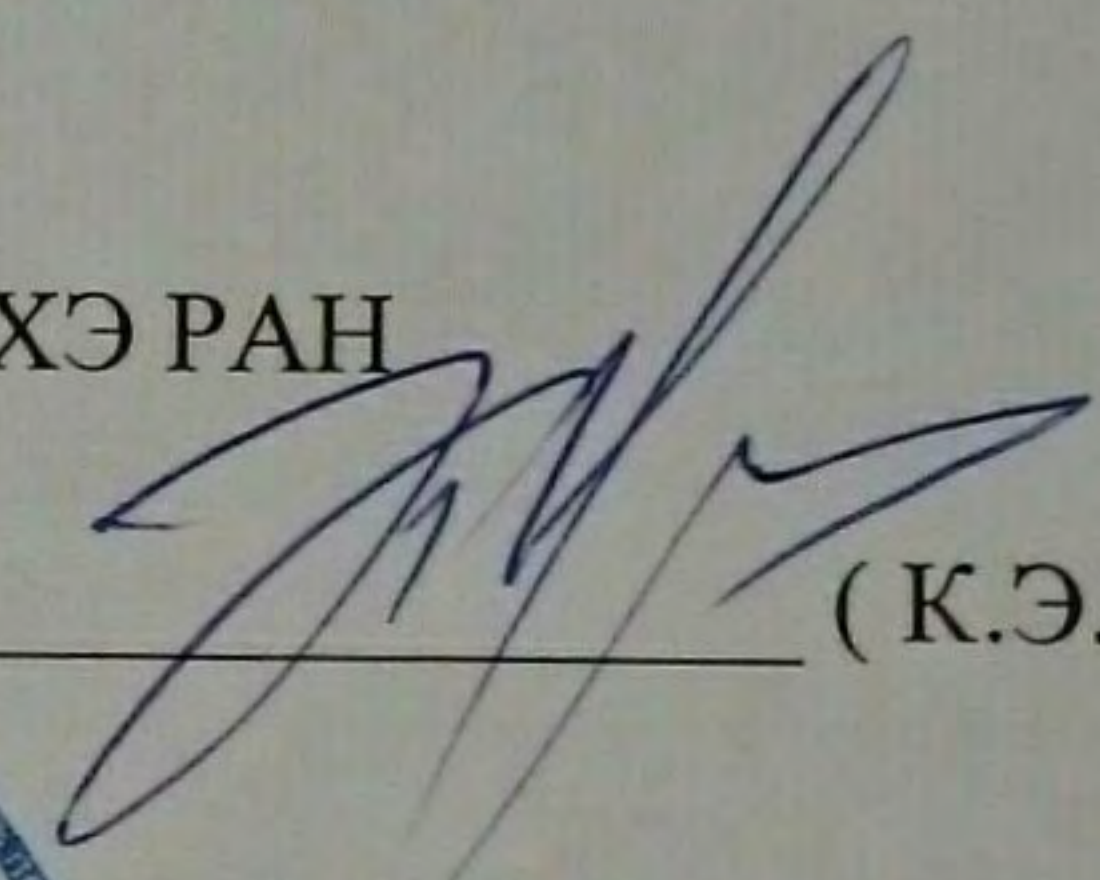
Заключение. Диссертация Т.А. Бойцовой представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Новые научные

результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для российской и мировой науки и практики в области радиохимии, химии технеция и переработки радиоактивных отходов. Выводы и рекомендации, сделанные в диссертации хорошо обоснованы результатами проведенных исследований. Работа полностью отвечает требованиям ВАК, Положениям о порядке присуждения научным и научно-педагогическим работникам ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям с точки зрения актуальности, новизны и практической значимости полученных результатов, а ее автор, Бойцова Татьяна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 - Радиохимия.

Официальный оппонент,

Заведующий лабораторией химии технеция ИФХЭ РАН

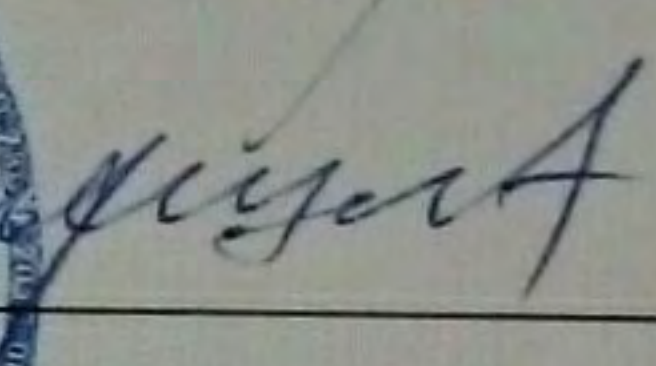
канд.хим.наук



(К.Э.Герман)

Подпись Германа К.Э. заверяю
Ученый секретарь Института,
кандидат химических наук





И.Г. Варшавская

«20» февраль 2017 г.

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Бойцовой Т.А.** на тему «**Иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию сплавы, полученные из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II)**» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14-радиохимия.

Фамилия Имя Отчество оппонента	Герман Константин Эдуардович
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.14
Ученая степень и отрасль	Кандидат химических наук, радиохимия
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
Занимаемая должность	Заведующий лабораторией
Почтовый индекс, адрес	Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071.
Телефон	89031517554
Адрес электронной почты	german@ipc.rssi.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет Не более 15 публикаций	<ol style="list-style-type: none"> 1. A.B. Melent'ev, A.N. Mashkin, K.E. German. The Influence of Deviations in Process Parameters on the Purification of Uranium from Different Radionuclides. // <i>Theoretical Foundations of Chemical Engineering</i> 50(16 1):555-562 • July 2016. 2. G. V. Kolesnikov, Konstantin E. German, G. Kirakosyan, Ivan G. Tananaev, Yuri A. Ustynyuk, Victor N. Khrustalev and Evgeny A. Katayev. Macrocyclic receptor for pertechnetate and perhenate anions. <i>RSC - Organic and Biomolecular Chemistry</i>, 2011, No. 9, pp.7358-7364. 3. K.E. German, A.B. Melent'ev, Ya.V. Zubavichyus, S.N. Kalmykov, A.A. Shiryaev, I.G. Tananaev, Synthesis, Structure, and Properties of New Difficultly Soluble Complex Compounds of Technetium with Diethylenetriaminepentaacetic Acid - <i>Radiokhimiya</i>, 2011, Vol. 53, No. 2, pp. 155–161. 4. F. Poineau , Konstantin E. German, B.P. Burton-Pye et all. Speciation of technetium peroxo complexes in sulfuric acid revisited. <i>Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry</i>. 2015, Vol. 303, Iss. 2, pp. 1163-1167. 5. K.E. German, F. Poineau. Technetium: new

trends in investigation and application. In: 7th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization – *Book of Proceedings* - July 4 -8, 2011, Moscow, Russia (Eds.: K.E. German, B.F. Myasoedov, G.E. Kodina, A.Ya. Maruk, I. D. Troshkina). Publishing House GRANITZA, Moscow 2011, p. 15-17.

6. А. Я. Марук, М. С. Григорьев, **К. Э. Герман**. Синтез, кристаллическая структура и свойства полугидрата перрената трифенилгуанидиния. // *Координационная химия*. 2013. Т.39, № 5, с. 264–270.

7. F. Poineau, B. P. Burton-Pye, A. Maruk, G. Kirakosyan, **K. E. German**, et all. *Inorganica Chimica Acta* 398 (2013) 147–150.

8. F. Poineau, Ph. F. Weck, B. P. Burton-Pye, I. Denden, E. Kim, W. Kerlin, **K. E. German**, M. Fattahi, L. C. Francesconi, A. P. Sattelberger, K. R. Czerwinski. Reactivity of pertechnetate with methanol in sulfuric acid: technetium sulfate complexes revealed by X-ray absorption spectroscopy and first principles calculations. *Dalton Trans.*, 2013, 42, pp.4348 – 4352.

9 F. Poineau, P. Weck, **K. E. German** et all. Diperoxo Pertechnetate Acid Characterized by Spectroscopic and Quantum Chemical Studies. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, No.26. pp. 4595 – 4600.

10. F. Poineau, B. Burton-Pye, A. Maruk, **K. E. German** et all. On the Nature of Heptavalent Technetium in Concentrated Nitric and Perchloric Acid. *Inorganica Chimica Acta*. Volume 398, 24 March 2013, Pages 147–150.

11. **Konstantin E. German**, A.A. Shiryayev, et all, Technetium sulfide - Formation kinetics, structure and particle speciation // *Radiochimica Acta*, 2015; 103(3):199-203.

12. Qinggao Wang, **Konstantin E. German**, Artem R. Oganov, et all. (2016). Explaining stability of transition metal carbides – and why TcC does not exist. *RSC Advances*, 2016, 6, pp. 16197-16202.

13. Власова О.П., **Герман К.Э.**, Крылов В.В., Петриев В.М., Эпштейн Н.Б. Новые радиофармпрепараты для диагностики и терапии метастатического рака предстательной железы на основе ингибиторов простатспецифического мембранного антигена. // *Вестник РАМН*. 2015; 70 (3): 360–365. (IF 1.03).

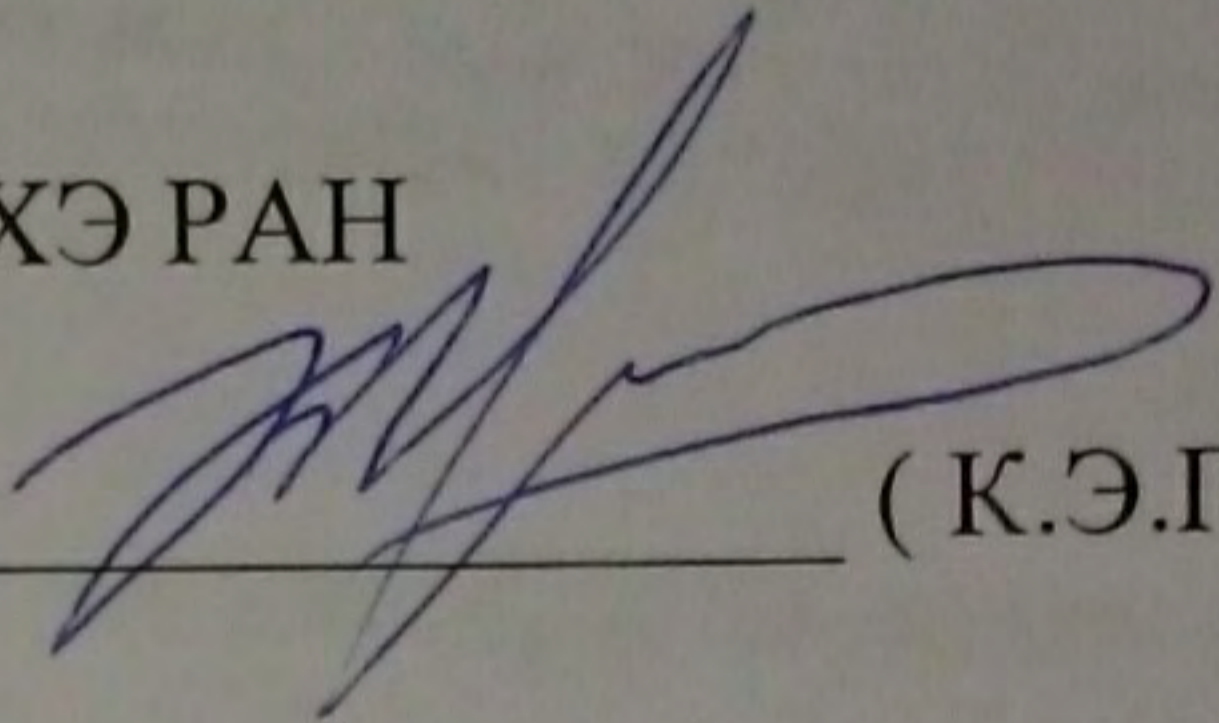
14. **K.E. German**, Ya.A. Obruchnikova, A.V. Safonov, et all. Kinetics of the formation of precipitates and the physicochemical properties of technetium-99 and rhenium sulfides according to small-angle X-ray scattering and ultracentrifugation data \ *Russian Journal of Inorganic Chemistry* \ 2016, Vol. 61, No. 11, pp. 1445–1450.

15. V. Kopytin, K. E. German , K. Yu. Zhizhin, A. F. Zhukov, E. G. Ilyin, T. V. Zhukova. Ion selective potentiometric sensor based on single crystalline KTiOPO_4 for determination of K^+ -ions. *Procedia Engineering*. (2016) V. 168. Pp. 440 – 443.

Официальный оппонент,

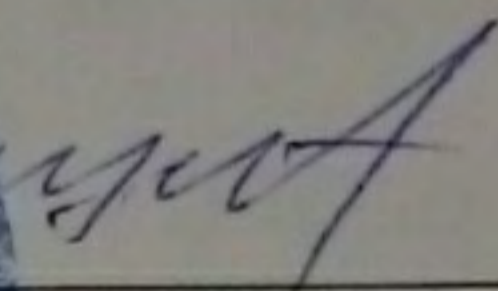
Заведующий лабораторией химии технеция ИФХЭ РАН

канд.хим.наук


_____ (К.Э.Герман)

Подпись Германа К.Э. заверяю
Ученый секретарь Института,
кандидат химических наук




_____ И.Г. Варшавская

«23» февраля 2017 г.