



Разработка экспресс-метода контроля соединений урана в природных водах при авариях на радиационно опасных объектах в энергетике

А.В. Кулинкович

к.х.н., доцент кафедры «Экология и безопасность жизнедеятельности» Санкт-Петербургского государственного университета телекоммуникаций; Санкт-Петербург

Н.В. Сакова

к.т.н., доцент кафедры «Экология и безопасность жизнедеятельности» Санкт-Петербургского государственного университета телекоммуникаций; Санкт-Петербург

e-mail: nat.sakova@mail.ru

А.Ю. Туманов

к.т.н., доцент Высшей школы «Техносферная безопасность» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета Петра Великого; Санкт-Петербург

Аннотация. Показана актуальность создания экспрессного метода контроля соединений урана в природных водах. Рассмотрены способы определения урана в объектах окружающей среды и обосновывается невозможность их использования для экспрессного контроля природных вод непосредственно на месте аварии. Проведен анализ литературных источников, указывающих на наличие в воде ассоциированных состояний. Указывается, что при наличии в водных растворах металлов переменной валентности возникают условия для фазовой перестройки в ассоциированных состояниях воды, где имеет место локальное изменение диэлектрических и химических параметров, сопровождающихся генерацией активных форм кислорода. При этом анализ известных способов генерации кислородных радикальных форм по фотохимическому, радиационно-химическому и каталитическому каналам показывает их эндотермический характер, а реакция прямого окисления воды крайне затруднительна из-за высокого энергетического барьера и высокой энергии активации данной реакции.

Ключевые слова: экспрессный контроль урана, ассоциированные состояния воды, ассоциированные формы кислорода, металлы переменной валентности.

Качество жизни и состояние здоровья населения во многом определяются состоянием окружающей среды. Хозяйственная деятельность предприятий приводит к загрязнению окружающей среды, ухудшая ее качество. Эксплуатация объектов топливно-энергетического комплекса, относящихся к категории радиационно опасных, кроме традиционных физического и химического видов загрязнений, влечет за собой радиоактивное загрязнение местности. Особо высокий уровень радиоактивного загрязнения местности отмечается при радиационных авариях. Радиационная авария – авария на радиационно опасном объекте, приводящая к выходу или выбросу радиоактивных веществ и (или) ионизирующих излучений за предусмотренные проектом для нормальной эксплуатации данного объекта границы в количествах, превышающих установленные пределы безопасности его эксплуатации (ГОСТ 22.0.05-97).

Радиационные аварии подразделяются на проектные и запроектные (гипотетические). Система технической безопасности объектов энергетики, как правило, обеспечивает локализацию максимальной проектной аварии, но не позволяет избежать гипотетических аварий. Особенно опасны аварии на атомных электростанциях со взрывом, когда разрушение ядерного реактора может привести к образованию ударной волны. При этом радиоактивное загрязнение распространяется на значительные расстояния от объекта. При радиационной аварии большое значение имеет проведение радиационного контроля. В дальнейшем возникает необходимость отслеживания содержания радионуклидов в окружающей среде, в т.ч. в водных объектах.

Современные требования экологической и радиационной безопасности объектов обуславливают также необходимость проводить контроль миграции и утечек высокотоксичных урановых соединений. Уран и его соединения обладают высокой миграционной способностью, приводящей к аккумуляции в почвах, донных и иловых отложениях. В связи с этим для проведения мониторинга путей распространения урановых соединений необходимы экспрессные методы контроля в окружающей среде, в т.ч. в природных водах.

В последние годы было создано достаточное количество высокочувствительных приборов, позволяющих проводить контроль α -активных радионуклидов в объектах окружающей среды. Однако существующая приборная база не позволяет проводить количественное определение урана на месте загрязнения, а существующие методы анализа сложны и длительны по времени выполнения. Кроме того, за период транспортировки в анализируемой пробе возможно изменение химического состава в результате адсорбционных и окислительно-восстановительных процессов.

Как известно, при воздействии ионизирующих излучений на воду в ней возможно образование перекисных соединений, при этом величина генерации перекиси пропорциональна содержанию в ней радионуклидов. С целью количественного определения формирующихся в водных растворах кислородных соединений создан высокочувствительный анализатор жидких проб типа «ЛИК» [1], который дает возможность осуществлять количественное определение этих соединений на месте анализа с достаточной чувствительностью и специфичностью при интервале времени не более 5 минут.

В ряде литературных источников по исследованию свойств воды показано, что вода представляет собой двухфазную систему, состоящую из объемной и ассоциированной (связанной) воды. В момент перехода из одной фазы в другую система становится нестабильной, и в воде происходит генерация активных форм кислорода. По их концентрации можно определить наличие в исследуемых растворах соединений металлов переменной валентности, к которым относится и уран.

В работе [2] приводятся результаты исследований, указывающих на процессы кооперативного поведения, вызванные особыми электрофизическими свойствами сопряженных структур связанной воды коллоидов.

Присутствие кооперативных процессов в водных растворах свидетельствует о том, что в зависимости от условий внешней среды происходит изменение фазового состояния водной системы, а соответственно, и процесс самоиндукции перекисных форм, который не обусловлен прямым действием ионизирующего излучения или наличием высокоэнергетических реакций прямого восстановления кислорода из воды. Следовательно, при поиске метода контроля уранилов в природных водах необходимо учитывать наличие у водных систем кооперативного характера поведения.

Для определения урана в малых концентрациях в природных водах наиболее часто используются экстракционно-люминесцентный и фотометрический методы [3–6].

Экстракционно-люминесцентный способ определения солей урана в природных водах основан на первоначальном экстрагировании урана диизоамиловым эфиром метилфосфоновой кислоты в гидрированном керосине и последующем определении экстракта люминесцентным методом. Фотометрический метод основан на выделении и концентрировании урана на осадке роданида кристалл-виолета с последующим взаимодействием его с арсеназо (III).

Указанные методы осуществляют экспрессное определение малых концентраций соединений урана в растворах после их очистки от примесных соединений. Существенным недостатком является невозможность использования данных методов в полевых условиях из-за аппаратурной и методической сложности.

Для определения микроколичеств урана (до 10...16 г/л) в последние годы широко применяются различные виды активационного анализа, особенно метод ядерных треков [7].

Авторами [8] описывается метод анализа природных вод на содержание соединений урана с использованием активационного метода. Определяемая проба воды выпаривается под инфракрасной лампой, затем помещается в кварцевые ампулы и облучается потоком нейтронов около $3 \cdot 10^{13}$ нейтр/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$). После облучения пробу подвергают химической обработке для определения (n, γ) продуктов излучения, которые измеряют и сравнивают со стандартом. Минимальный порог обнаружения урана данным методом составляет порядка $2 \cdot 10^{-9}$ г/л. Указанный метод позволяет определять уран и торий в присутствии ^{239}Np и ^{233}Pa . Однако химическая пробоподготовка по определению протактиния и нептуния сложна, что отмечается в работе [9], в которой для идентификации урана рекомендуется применять метод непосредственного счета треков деления в оптическом микроскопе.

Используемые в настоящее время методы определения соединений урана в природных водах достаточно сложны и не позволяют проводить экспрессный контроль радиоактивных загрязнений в короткие сроки. Однако в большинстве случаев, особенно при авариях и технологических выбросах, возникает необходимость определения «*in situ*» состояния загрязнения уранилами объектов окружающей среды с целью оперативного принятия решения по локализации и ликвидации последствий и недопущения дальнейшего распространения радионуклидов на значительные территории. Для решения указанных задач целесообразно использовать высокочувствительные экспрессные методы определения соединений урана в окружающей среде, позволяющие осуществ-



влять экологический контроль непосредственно на месте аварии.

Из литературных данных известно [10, 11], что при сильном воздействии ионизирующих излучений на воду и водные растворы происходит образование перекиси водорода. Радиохимический канал генерации перекисных соединений конкурирует с каналами каталитической наработки активных форм кислорода (АФК) ионами металлов переменной валентности, что обуславливает необходимость изучения их конкурирующих возможностей при разработке методики экспрессного контроля соединений урана в природных водах по самоиндукции перекисных соединений.

Как известно, уран относится к металлам переменной валентности. В водных растворах наиболее стабильными формами этого элемента являются шести- и четырехвалентные ионы. Четырехвалентная форма урана существует в восстановленной форме, а в окисленной он находится в виде шестивалентной формы. В природных водах, имеющих нейтральную или слабокислую среду ($pH = 6,5 \dots 7,0$), насыщенную кислородом, уран находится в виде иона уранила (UO_2^{2+}). Последний способен образовывать комплексные соединения с анионами различных кислот, которые хорошо растворимы в воде. Закисление воды до $pH = 5,0 \dots 6,5$ приводит к разрушению карбонатных комплексов и образованию коллоидов гидроокиси уранила. Повышенная жесткость воды способствует образованию труднорастворимых солей уранила типа урантолита, бейлита и др.

Соли уранила могут реагировать и с органическими соединениями (например, с гуминовыми кислотами), которые находятся в природных водах с образованием уранорганических соединений. Следовательно, преобладание той или иной формы урана в водной среде будет определяться главным образом ее гидрохимическим составом, количеством и характером твердой взвеси, окислительно-восстановительным потенциалом и показателем кислотности среды [12].

Наиболее устойчивые водорастворимые соединения уранила в воде существуют при $pH = 2,0 \dots 4,2$. В этих условиях соли урана не подвергаются гидролизу и имеют наименьшую сорбционную активность по отношению к взвешенным примесным частицам. Анализ физико-химического поведения урана в водных средах показывает, что экспрессный контроль природных вод на наличие в ней солей уранилов методически выгоднее проводить в сильноокислых средах ($pH = 2,0 \dots 4,2$), в которых основное количество урана находится в растворенном негидролизованном состоянии.

В последние годы в литературе появились данные, что вода имеет гетерогенный состав, в котором в качестве твердой фазы выступает ее ассоциированное (связанное) состояние [2], формируемое особыми двумерными структурами аллотропных форм льда.

В работе [13] приведены данные по ассоциации молекул воды в водно-солевых и водно-органических растворах. Проведенными исследованиями установлено, что в солевых растворах ионы растворенного вещества находятся на поверхности связанных состояний воды. Это позволяет предположить, что ионные переходы урана в водной среде вызваны фазовой перестройкой в ассоциированных состояниях воды. В то же время в пределах фазового перехода имеет место локальное изменение диэлектрических и электрохимических параметров, которые могут оказывать влияние на растворитель – ассоциированную воду, вызывая распад связанного состояния. Эти процессы должны сопровождаться генерацией АФК в растворе и приводить к увеличению содержания пергидроксильного ион-радикала $HO_2^{-(*)}$.

По данным работы [14] в спектре с тонкой структурой UO_2^{2+} (рис. 1) помимо основной полосы поглощения (максимум ~ 410 нм) имеется ряд экстремумов, связанных с переходом урана из одной ионной формы в другую, что обуславливается электронными переходами между отдельными энергетическими уровнями. На рис. 2 приведены потенциалы переходов урана одной ионной формы в другую в кислых средах. На наш взгляд, изменение энергетических параметров среды в точках фазовых переходов ионов урана

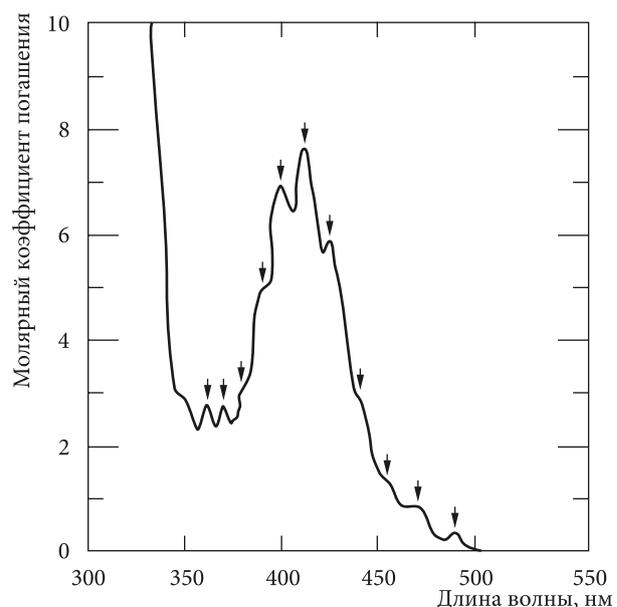


Рис. 1. Тонкая структура спектра оптического поглощения уранил-ионов UO_2^{2+} в 1 М $HClO_4$

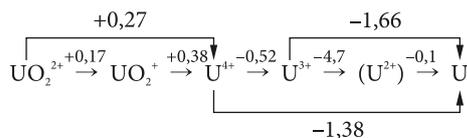


Рис. 2. Стандартные восстановительные потенциалы ионов урана в кислых ($pH = 0$) водных растворах (величины в вольтах относительно стандартного водородного электрода)

приводит к трансформации одной ионной формы в другую вследствие перестройки в ассоциатах воды; в результате данного процесса в водной среде генерируются активные формы кислорода. При этом в водных растворах урана должно наблюдаться резкое повышение концентрации свободных радикалов и ион-радикалов, связанных с фазовыми переходами II рода в исследуемых растворах (перестройкой поверхностных стабилизирующих слоев ассоциатов воды).

Следовательно, на формирование фазовых состояний урана в воде влияет изменение водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала среды, флуктуация ионной силы в водной среде. В точках фазового перехода, как следует из тонкой структуры спектра UO_2^{2+} , происходит резкое (нелинейное) изменение физико-химических параметров водной среды, что приводит к изменению содержания активных форм кислорода в воде.

Известно [15–17], что в водных растворах под действием различных факторов происходят процессы генерации АФК с последующим их диспропорционированием в перекись водорода. При этом в водной среде генерация кислородных форм радикалов осуществляется по трем основным каналам: фотохимическому, радиационно-химическому и каталитическому.

Фотохимический процесс генерации свободных радикалов в воде происходит при поглощении водной средой солнечного излучения, приводящего к возбуждению молекул воды, инициирующих затем вторичные реакции образования ион-радикалов ($O_2^{-(*)}$, $HO_2^{-(*)}$), свободных радикалов (H^* , OH^* , O^*) и молекул (H_2 , H_2O_2). Скорость и характер фотохимических реакций зависит от длины волны излучения.

Радиационно-химический канал генерации перекиси водорода связан с передачей энергии ионизирующего излучения молекулам воды. Как и при фотохимических процессах, в результате радиолиза воды за счет возбуждения молекулы в среде образуются радикалы, приводящие к формированию ионных пар электронов и ионов, которые затем генерируют новые свободные радикалы и атомы. Радиохимические процессы

определяются общим количеством поглощенной энергии. Начальные процессы, протекающие под действием ионизирующих излучений, приводят к одновременному образованию заряженных и незаряженных частиц (свободных радикалов и ион-радикалов).

Образование перекиси водорода по каталитическому направлению осуществляется с участием ионов металлов переменной валентности. Примером каталитических процессов в водной среде может служить инициирование супероксидных ион-радикалов $O_2^{-(*)}$ при наличии в ней ионов меди в присутствии органических лигандов [15]. При этом молекулы воды, претерпевая диспропорционирование на ионах металла переменной валентности, приводят к образованию молекул кислорода и перекиси водорода.

Таким образом, вода представляет собой сложную систему «ассоциированной» и «неассоциированной» («свободной») воды, при этом ассоциированное состояние воды способно обладать свойствами сверхпроводников II рода. При этом в воде путем обменных взаимодействий куперовских пар и последующих химических превращений нормальных электронов энергия внешних электромагнитных полей низкой интенсивности преобразуется в энергию активных форм кислорода и обратно. Введение в водные растворы различных соединений может приводить либо к каталированию, либо к ингибированию процессов генерации активных форм кислорода в воде, что связывается со структурными перестройками ассоциатов. Изменение концентрации АФК в воде в точках фазовых превращений указывает на наличие в ней примесей в виде металлов переменной валентности в том числе и урана в воде.

Данные закономерности легли в основу создания экспрессного метода анализа содержания соединений урана в воде. Метод позволяет в «полевых условиях» в короткие сроки выявлять наличие урановых соединений низкой концентрации. Однако использование данного метода в настоящее время ограничено лабораторными условиями. Массовому внедрению данного метода, по мнению авторов, должно предшествовать решение следующих задач.

1. Установление зависимости образования АФК в первую очередь относительно стабильных пергидроксильных ион-радикалов $HO_2^{-(*)}$ в окрестностях точек фазового перехода ионных форм металлов переменной валентности в слабоминерализованных водных растворах при изменении физико-химических параметров системы.

2. Исследование процессов генерации АФК в воде в физических полях низкой интенсивности



в присутствии ионов солей металлов переменной валентности для оценки концентрационных порогов генерации (самоиндукции) H_2O_2 в воде.

3. Установление концентрационных зависимостей образования АФК в слабоминерализованных водных растворах.

4. Исследование процессов самоиндукции пергидроксильных ион-радикалов в смешанных растворах металлов переменной валентности и оценка возможности использования данных концентрационных зависимостей для разработки экспресс-методики анализа уранилов в воде.

Литература

1. Гаврилов А.В. и др. Хемилюминесцентное определение цианид-ионов / Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60. № 11. С. 1157–1163.

2. Вода – космическое явление / Под ред. Ю. А. Рахманина, В. К. Кондратова; РАЕН. М., РАЕН, 2002. С. 427.

3. Добролюбская Т.С. Люминесцентные методы определения урана. – М.: Наука, 1968.

4. Немодрук А.А., Воротницкая И.Е. Экстракционно-люминесцентный метод определения урана в почвах, илах и тканях животных / Журнал аналит. химии. 1962. Т. 17. Вып. 4. С. 481–485.

5. Бакуров В.Г., Луценко И.К., Шашнина Н.Н. Радиоактивные отходы урановых заводов. – М.: Атомиздат, 1965.

6. Лукьянов В.Ф., Савин С.Б., Никольская И.В. Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсеназо III / Журнал аналит. химии, 1960. Т. 15. Вып. 3. С. 311–314.

7. Ядерно-географические методы в геологии: Сб. науч. тр. / Новосибирск: Наука, 1975.

8. Picer M., Stronal P. Determination of Thorium and Uranium in Biological Matherials // Analyt. chin. Acta. 1968. V. 40. № 1, P. 131–136.

9. Carpenter B.S., Cheec C.H. Trace Determination of Uranium in Biological Matherial by Fission Track Counting // Analyt. Chem. 1970. V. 42, № 1. P. 121–123.

10. Ален А.О. Радиационная химия воды и водных растворов / Пер. с англ. –М.: Госатомиздат, 1963.

11. Пикаев А.К. Современная радиационная химия: Радиолиз жидкостей и газов. – М.: Наука, 1986.

12. Искра А.А., Бахуров В.Г. Естественные радионуклиды в биосфере. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 124 с.

13. Ло Ш., Ли В. Наноструктуры в очень разбавленных водных растворах // Российский химический журнал. 1999. Т. 43. , № 5. С. 40–48.

14. Химия актиноидов: В 3 т. Т. 1 / Пер. с англ.; Под ред. Дж. Каца, Г. Сибборга, Л. Морсса. М.: Мир, 1991. – 525 с.

15. Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И. Образование и превращения свободных радикалов OH^* и $O_2^{-(*)}$ в природных водах / ЖФХ. 1995. Т. 69. № 7. С. 1159–1166.

16. Кулинкович А.В., Гуменюк В.И. Исследование самоиндукции активных форм кислорода в водных растворах соединений урана // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2013. № 183-1. С. 359–369.

17. Кулинкович А.В., Гуменюк В.И. Влияние естественных электромагнитных полей на генерацию активных форм кислорода в водных растворах уранилов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2012. № 4. С. 210–220.

Development of Express-method of Control of Uranium Compounds in Natural Waters at Accidents in Radiation-dangerous Objects in Energy

A.V. Kulinkovich, candidate of chemical sciences, associate professor of the department of ecology and life safety of the St. Petersburg State university of telecommunications; St. Petersburg

N.V. Sakova, candidate of technical sciences, associate professor of the department of ecology and life safety of the St. Petersburg State university of telecommunications; St. Petersburg

e-mail: nat.sakova@mail.ru

A.Yu. Tumanov, candidate of technical sciences, associate professor of the Higher School «Technospheric Security» of St. Petersburg State Polytechnic University Peter the Great; St. Petersburg

Summary. The urgency of creating an express method for controlling uranium compounds in natural waters is shown. Methods for determining of uranium in environmental objects are considered and their inability to use for rapid control of natural waters directly at the site of an accident is justified. An analysis of literature sources indicating the presence of associated states in water has been carried out. It is pointed out that in the presence of variable valency in aqueous solutions of metals, conditions arise for phase reconstruction in associated water states, where there is a local change in the dielectric and chemical parameters accompanied by the generation of active oxygen species. At the same time, the analysis of known methods of generation of oxygen radical forms on photochemical, radiation-chemical and catalytic channels shows their endothermic character, and the reaction of direct oxidation of water is extremely difficult because of the high energy barrier and high activation energy of this reaction.

Keywords: uranium rapid control, associated water conditions, associated oxygen species, variable valency.

References:

1. Chemiluminescent definition of cyanide ions. Magazine of analytical chemistry. 2005, volume 60, No. 11. pp. 1157–1163.
2. Rakhmanina Yu.A., Kondratova V.K. Water – the space phenomenon. *Russian Academy of Natural Sciences*. Moscow, 2002. p. 427.
3. Dobrolyubskaya T.S. Luminescent methods of definition of uranium. Science. Moscow, 1968.
4. Nemodruk A.A., Vorotnitskaya I.E. An extraction and luminescent method of definition of uranium in soils, silts and tissues of animals. *Magazine of analytical chemistry*. 1962, Volume 17, Release 4. pp. 481–485.
5. Bakurov V.G., Lutsenko I.K., Shashnina N.N. Radioactive waste of the uranium plants. Atomizdat. Moscow, 1965.
6. Lukyanov V.F., Savin S.B., Nikolskaya I.V. Photometric determination of micro amounts of uranium with reagent arsenazo III. *Magazine of analytical chemistry*. 1960, Volume 15. Release 3. pp. 311–314.
7. Nuclear and geographical methods in geology: Collection of scientific works. *Science*. Novosibirsk, 1975.
8. Picer M., Stronal P. Determination of Thorium and Uranium in Biological Materials. *Analytical chin. Acta*. 1968, Volume 40, No. 1, pp. 131–136.
9. Carpenter B.S., Cheec C.H. Trace Determination of Uranium in Biological Material by fission track counting. *Analytical Chemical*. 1970. Volume 42, No. 1. pp. 121–123.
10. Alain A.O. Radiation chemistry of water and water solutions. *Gosatomizdat*. Moscow, 1963.
11. Pikaev A. K. Modern radiation chemistry: Radioliz of liquids and gases. *Science*. Moscow, 1986.
12. Iskra A.A., Bakhurov V.G. Natural radionuclides in the biosphere. *Energoatomizdat*. Moscow, 1981. 124 p.
13. Lo Sh., Li V. Nanostructures in very diluted water solutions. *Russian chemical magazine*. 1999, Volume 43, No. 5. pp. 40–48.
14. Katz J., Sibborg G., Morss M. Chemistry of actinoids. World. 1991, Volume 1. 525 p.
15. Ernestova L. S., Skurlatov Yu. I. Education and transformations of free radicals OH * and O2-(*) in natural waters. *Magazine of physical chemistry*. 1995, Volume 69, No. 7. pp. 1159–1166.
16. Kulinkovich A.V., Gumenyuk V.I. A research of a self-induction of oxygen's active forms in water solutions of compounds of uranium. Scientific and technical sheets St. Petersburg polytechnical university. 2013, No. 183-1. pp. 359–369.
17. Kulinkovich A.V., Gumenyuk V.I. Influence of natural electromagnetic fields on generation of active forms of oxygen in water solutions of uranyl. Scientific and technical sheets of St. Petersburg polytechnical university. 2012, No. 4. pp. 210–220.

Анализ опасности воздействия поражающих факторов техногенных чрезвычайных ситуаций на городской территории

Н.В. Сакова

к.т.н., доцент кафедры Экологии и безопасности жизнедеятельности Санкт-Петербургского государственного университета телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича; Санкт-Петербург

e-mail: nat.sakova@mail.ru

С.А. Панихидников

к.воен.н., заведующий кафедрой Экологии и безопасности жизнедеятельности Санкт-Петербургского государственного университета телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича; Санкт-Петербург

Аннотация. В статье произведен анализ возможных техногенных чрезвычайных ситуаций на территории г. Рыбинска Ярославской области. Выполнено моделирование аварий на химически опасных и взрывопожароопасных объектах города с представлением зон химического заражения и разрушения.

Ключевые слова: качество городской среды, техногенная чрезвычайная ситуация, опасный объект, авария.

Современное развитие городских территорий, связанных со строительством и вводом в эксплуатацию объектов хозяйственного, жилого и социального назначения, требует создания качественной городской среды. Одним из условий, определяющих качество городской среды, является безопасность и защищенность населения и территорий в чрезвычайных ситуациях (далее ЧС).