

УДК 542.42; 546.791

Д.С. Умрейко, А.П. Зажогин, А.И. Комяк

**ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕССЫ
ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ УРАНА
ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В РАСТВОРАХ
УРАНИЛПЕРХЛОРОТА В АЦЕТОНЕ**

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 5, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: zajogin_an@mail.ru

В работе [1] было показано, что модельные жидкие радиоактивные органические отходы (ЖРОО), содержащие кетонные растворители (ацетон) и уранил могут, при оптическом облучении в области 400-420 нм, переведены в желеобразные, содержащие продукты поликонденсации кетонов и уран в различных валентных состояниях. Ионы уранила могут служить на свету либо окислителями, либо сенситизаторами реакции окисления другими окислителями, в частности молекулярным кислородом (автоокисление). В связи с наложением этих двух явлений результаты фотохимических исследований в случае наличия доступа воздуха к системе могут быть разнообразными.

Для исследования влияния кислорода воздуха и физико-химических свойств растворов на процессы фотохимического образования комплексов урана нами были использованы спектры электронного поглощения. В качестве объектов исследования нами были выбраны растворы уранилперхлората в ацетоне с добавлением нитрата кальция (2,5 мл 0,45 М УПХА + 125 мкл раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (2М) в ацетоне).

Регистрация спектров электронного поглощения в области 335-1000 нм осуществлялась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»).

Облучение проводилось в герметичных кюветах с доступом воздуха (в), с ограниченным доступом воздуха (пг) и без доступа (г). Совместные результаты для сравнения для всех исследованных систем представлены на рис. 1.

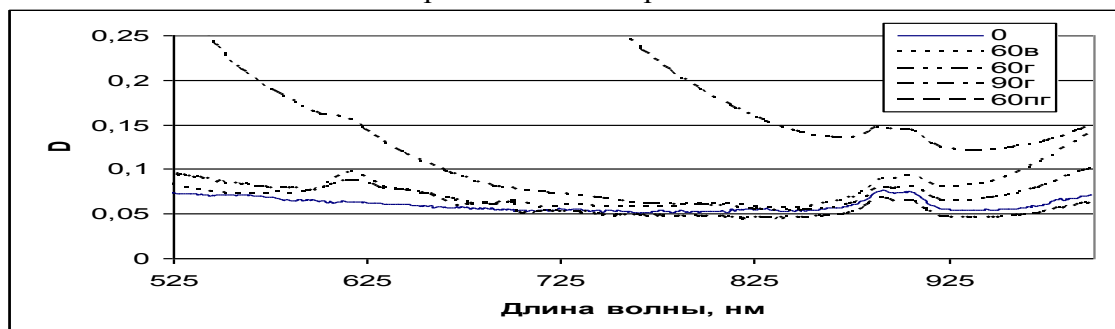


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов урана переменной валентности в различных растворах: 60в и 60пг – с доступом воздуха; 60г и 90г – без доступа воздуха (время облучения в мин)

Сравнение спектров свидетельствует о различии видов образующихся комплексов четырех- и пятивалентного урана и их координационного окружения. Видно, что в системах с доступом кислорода воздуха при облучении в области 625-650 нм появляются

новые полосы, принадлежащие комплексам четырех и пятивалентного урана, а около 900 нм обнаруживается поглощение комплексов трехвалентного урана.

В системах без доступа воздуха слабая полоса 625 нм при облучении в течение 60 мин появляется на фоне сильного увеличения поглощения продуктами поликонденсации ацетона. В дальнейшем (90 мин), на фоне сильного поглощения света продуктами поликонденсации, она практически не наблюдается.

Результаты настоящих исследований можно объяснить следующим образом. Характерной особенностью реакций ионов уранила с органическими соединениями на свету является очевидное сочетание процесса прямого фотохимического окисления органических соединений ионами уранила с сенсibilизированным разложением органического соединения при котором ионы $U(VI)$ остаются без изменений [2, 3]. Можно предположить, что в реакциях такого типа возбужденные светом ионы уранила окисляют одну часть органической молекулы, а затем снова окисляются другой ее частью до $U(VI)$. Таким образом, ионы уранила выступают как катализаторы дисмутации, активируемой светом. Реакции обоих типов могут иметь место в отсутствие кислорода. В присутствии же последнего становится возможной реакция третьего типа – сенсibilизированное автоокисление органического восстановителя и сопутствующее восстановление $U(VI)$ до $U(V)$ и $U(IV)$.

При восстановлении UO_2^{2+} в неводных средах, где, как правило не содержится лабильных протонов, комплекс UO_2^+ может сохраняться так, в [4] на примере уранилнитрата исследованы полярографические характеристики восстановления $U(VI) \rightarrow U(V)$ и связь их с некоторыми свойствами органических растворителей. Авторами [2] показано, что по величине $2,303 RT/\alpha F$ (α – число электронов, принимающих участие в электродной реакции, F – число Фарадея, R – газовая постоянная) можно судить о процессе восстановления урана в формахиде и диметилсульфоксиде (ДМСО). В этом случае упомянутая реакция обратима и $\alpha = 1$, что соответствует одноэлектронному процессу. В других растворителях (ацетонитриле, метаноле, этаноле, ацетоне) величина α несколько меньше 1, что связано с некоторой необратимостью, более отчетливо выраженной для процесса восстановления в ацетоне.

В заключение отметим, что введение дополнительно к основному электролиту небольших содержаний электролитов иной природы, по-видимому, позволит влиять на изменение фотохимических свойств системы более тонким смещением равновесия в нужном направлении, что, в свою очередь, может отразиться на расширении возможностей утилизации ЖРОО.

- [1] Зажогин А.П. Фотопреобразование и фотокаталитическая активность уранила в ацетоновых растворах. / А.П. Зажогин, А.А. Зажогин, А.И. Комяк, Д.С. Умрейко. // Журн. прикл. спектр. - 2007. - Т. 74, № 5. - С. 565–568.
- [2] Бучаченко А. Л. Фотохимия уранила: спиновая селективность и магнитные эффекты. /А. Л. Бучаченко, И. В. Худяков. // Усп. хим. - 1991. - Т. 60 №6. - С. 1105–1127.
- [3] Е. Рабинович, Р. Белфорд. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М.: Атомиздат. - 1968. - С. 218-316.
- [4] Каневский, Е. А. Полярографическое восстановление урана (VI) в органических растворителях. / Е. А. Каневский, Б. В. Ренгович, Г. Р. Павловская // Радиохимия. – 1975. – Т. 17, № 4. – С. 534-535.