

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Курсовая работа по аналитической химии на тему:

Определение растворимости нанодисперсного ThO_2 в различных средах
методом ИСП-МС

Курсовая работа
студента 204 группы
Тетерина Ю. А.

Руководители:
к.х.н., н.с. Плахова Т.В.
к.х.н., доц. Серегина И. Ф.

Преподаватель:
к.х.н., доц. Борзенко А. Г.
к.х.н., доц. Осипова Е. А.

Москва
2022 год

Оглавление

1. Введение.....	3
2. Литературный обзор.....	5
2.1. Растворимость ThO ₂	5
2.1.1. Растворимость ThO ₂ в сложных средах.....	8
2.1.2. Растворимость фосфатов тория.....	10
2.2. Основы ИСП-МС и оптимизация метода для определения тори.....	11
3. Экспериментальная часть	15
3.1. Исходные вещества	15
3.2. Синтез образцов диоксида тория.....	15
3.3. Проведение экспериментов по растворимости.....	15
3.3.1. Определение концентрации тория в растворе методом ИСП-М.....	16
3.4. Характеристики аппаратуры.....	17
4. Обсуждение результатов.....	18
4.1. Характеризация образцов методом РФА.....	18
4.2. Растворимость диоксида тория в растворах с низкой ионной силой	19
4.3. Растворимость диоксида тория в 1 М фосфатном буфере.....	22
5. Выводы.....	24
6. Список литературы.....	25

1. Введение

Диоксид тория (ThO_2) является перспективным материалом для применения в разных отраслях промышленности ввиду своих уникальных свойств: высокой температуре плавления и высокой стехиометричности. Самой значимой областью применения ThO_2 на данный момент является катализ, а также развивается идея использования ThO_2 в составе ядерного топлива [1]. В последнее время, появляется много работ, посвященных исследованию ThO_2 в форме наночастиц (частицы размером <100 нм). Наночастицы сильно отличаются по свойствам от крупнокристаллических материалов за счет большей удельной поверхности и повышенной реакционной способности. Эти свойства позволяют значительно усовершенствовать катализаторы на основе ThO_2 , а также открыть новые области применения диоксида.

Стоит отметить значимость наночастиц ThO_2 для фундаментальных исследований четырехвалентных актинидов. Торий является простейшим с точки зрения поведения представителем ряда актинидов, так как не образует нестехиометричных оксидов и не чувствителен к окислительно-восстановительным процессам (в отличие от других представителей ряда). Таким образом, исследование ThO_2 в качестве модельного соединения для изучения процессов миграции частиц диоксидов актинидов на молекулярном уровне необходимо для надежного предсказания возможного нахождения таких опасных элементов, как плутоний, в окружающей среде [2].

Вопрос о растворимости различных соединений тория важен как с фундаментальной точки зрения, так и с прикладной. Например, уран-ториевый цикл имеет непроработанную стратегию утилизации ядерных отходов. Для разработки этой стратегии, в частности, необходимо понимать и предсказывать поведение тория в водных средах. На сегодняшний день в литературе присутствует большое количество данных о растворимости ThO_2 , которые, однако, имеют весьма большой разброс [3]. Это может быть связано с тем, что в большинстве работ при изучении растворимости ThO_2 не проводилась подробная характеристика исходной твердой фазы, а также не изучались ее возможные изменения в процессе растворения. При этом, растворимость зависит от множества факторов: размер частиц, структура вещества, состав среды растворения, ионная сила раствора и тд. Если учесть все эти факторы, можно получить наиболее достоверные данные о растворимости ThO_2 .

Таким образом, целью данной работы является исследование растворимости образцов нанодисперсного ThO_2 в водном растворе ($I = 0,01\text{M}$), а также в присутствии фосфат-анионов методом масс-спектрометрии с

индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Для достижения данной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Синтез образцов ThO_2 различного размера и степени кристалличности (рентгеноаморфные образцы и кристаллические наночастицы);
2. Проведение экспериментов по изучению растворимости диоксида тория при различных значениях pH в среде 0,01M NaClO_4 и 1 М фосфатного буфера методом недонасыщения.
3. Определение концентрации растворенного тория методом ИСП-МС.
4. Характеризация твердой фазы методом синхротронной рентгеновской дифракции до и после растворения.

2. Литературный обзор

2.1 Растворимость ThO_2

Согласно литературным источникам, разброс данных по растворимости ThO_2 очень велик (рис.2). Ванденбор с соавторами [3] объясняют этот факт тем, что при определении зависимости концентрации тория в растворе от значения pH, исследователи работают с разнообразными фазами оксида тория и более того один и тот же исследуемый образец может одновременно содержать различные фазы в разных соотношениях. Ванденбор и соавторы разделили эти фазы на две большие группы: рентгеноаморфный оксогидроксид тория и кристаллический ThO_2 . При этом авторы отмечают, что рентгеноаморфная фаза может также быть определена как наночастицы ThO_2 .

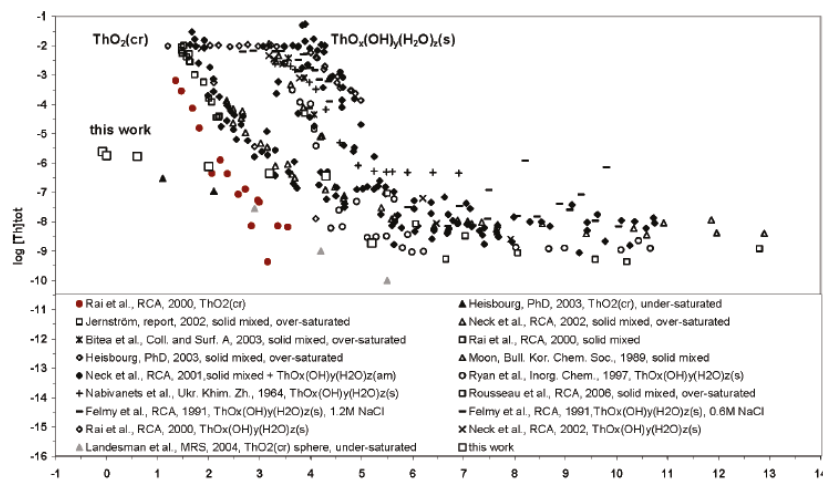


Рис.1. Расхождение литературных данных по растворимости ThO_2 [5].

Помимо анализа литературных данных по растворимости оксида тория, в работе Ванденбора было проведено исследование кинетики растворимости кристаллических частиц ($\text{ThO}_2(\text{кр})$) диаметром 0,5 мм в водных растворах с ионной силой 0,01 при pH от 0 до 5,3. Концентрации металла в растворе измеряли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), а в случае образцов с меченым атомом ^{229}Th - методом альфа-спектрометрии. В результате было выяснено, что поверхность спечённого многозернового кристаллического ThO_2 состоит из объёмных зёрен $\text{ThO}_2(\text{кр})$ на 80%, окружённых зерновыми границами (20%), представляющими собой аморфный $\text{ThO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$. Растворимость двух фаз ниже, чем для $\text{ThO}_2(\text{кр})$, и выше, чем для $\text{ThO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$, взятых по отдельности. Процесс растворения в основном происходит в межзеренном пространстве (рис. 3).



Рис.2. Схема границы зерна $\text{ThO}_2(\text{кр})$ и механизм его растворения [3].

Растворимость кристаллического оксида тория была подробно исследована в серии работ Милликайла с соавторами [4-6]. В этих работах концентрация тория в растворе была определена методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с секторным полем высокого разрешения (СП-ИСП-МС), а также методом альфа-спектрометрии (для образцов предварительно меченных ^{229}Th). При анализе методом СП-ИСП-МС пределом обнаружения ^{232}Th стал диапазон $1 \cdot 10^{-12} - 4 \cdot 10^{-12}$ М, что на порядок лучше, чем при анализе методом альфа-спектрометрии. В тоже время альфа-спектрометрия позволяет с достаточно хорошим пределом обнаружения определять меченый атом ^{229}Th ($1,34 \cdot 10^{-16}$ моль/л), а также некоторые короткоживущие дочерние нуклиды, образующиеся при распаде ^{229}Th и ^{232}Th , которые совсем не определяются или определяются плохо методом СП-ИСП-МС.

В работе [4] Милликайла с соавторами определяли растворимость таблеток диоксида тория с размером частиц 80-160 мкм и 2-4 мм в присутствии и отсутствии карбонатов в растворе в широком диапазоне значений pH при 80°C. Было обнаружено, что (i) в присутствии карбоната растворимость кристаллического ThO_2 увеличивается; (ii) в диапазоне $\text{pH} < 4$ экспериментальная растворимость оксида тория была несколько ниже, чем теоретическая, а при более высоких значениях pH 4 – 8 находилась между растворимостями кристаллического оксида и аморфного гидроксида; (iii) растворимость более мелких частиц (с большей площадью поверхности) имеет более высокие значения. В другой работе [5] Милликайла с соавторами наблюдали образование торий-содержащей коллоидной фракции при растворении фрагментов спечённых таблеток кристаллического ThO_2 , причем содержание данной фракции возрастало со временем. В ещё одной статье Милликайла с соавторами подтвердили результаты работы Ванденбора и

соавторов [6] об участии зерновых границ таблеток в процессе растворения кристаллического ThO_2 .

В работе Сузуки-Муресан с соавторами [7] было проведено сравнение растворимости оксида тория, представляющего собой различные фазы – порошки с различным размером зёрен и сферические частицы, полученные при высокой температуре обжига. Исходя из данных ИСП-МС была подтверждена чрезвычайно низкая реакционная способность поверхности, характеризующуюся крайне низкими значениями растворимости $\sim (0,3-3) \cdot 10^{-7}$ М. Также было показано, что кристаллический ThO_2 является фазой, контролирующей растворение.

В работе Нека с соавторами [8] были проведены исследования растворимости кристаллического оксида тория в течение 1 года в среде 0,1 М NaCl-NaOH при pH 11–13,5. Концентрации, большие чем $3 \cdot 10^{-7}$ М, измерялись спектрофотометрическим способом, меньшие – методом ИСП-МС. Экспериментальные данные, полученные для $\text{ThO}_2(\text{кр})$ в близких к нейтральным и в щелочных растворах, приближаются к значениям для аморфного осадка. Это явление может быть вызвано растворением небольших количеств аморфных частей, присутствующих в кристаллическом твёрдом веществе. В другой работе Нека с соавторами [9] была исследована равновесная растворимость рентгеноаморфного оксигидроксида Th(IV) в 0,5 М NaCl при pH 3,0–13,5. В диапазоне pH < 4 авторы наблюдали образование ториевых коллоидов, которые обладали длительной стабильностью.

Коллоидная фракция диоксида тория была исследована в работе Битеа с соавторами [10]. Из экспериментов по кулонометрическому титрованию растворов тория (IV) концентрации от 10^{-5} до 10^{-2} М и в диапазоне pH 3-5 было установлено, что торий-содержащие аморфные коллоиды, образуются при превышении предела растворимости и стабильны в течение более чем 400 дней. Концентрация тория в эксперименте определялась спектрофотометрически с арсеназо III.

В работе Кобаяши с соавторами [11] была изучена растворимость аморфного гидроксида тория после старения при 363 К при pH 2 – 8 в 0,1 – 3,0 М растворах NaClO_4 или NaCl . Измерения концентрации тория проводились с помощью ИСП-МС. Было отмечено развитие процесса кристаллизации исходного аморфного гидроксида тория и небольшое укрупнение частиц твердой фазы. Также было подтверждено влияние размера частиц на произведение растворимости: при уменьшении размера частиц твердой фазы произведение растворимости увеличивается.

В своей работе Думпала с соавторами [12] исследовали зависимость растворимости четырехвалентных актинидов от природы твердой фазы растворяемого вещества. В работе были использованы методы ИСП-МС, дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК), лазерно-индуцированной спектроскопии пробоя (ЛИСБ) для определения концентрации и размеров коллоидов частиц, ионной хроматографии (ИФ) и рентгенофазового анализа (РФА). Исследовали образцы, которые 3 года находились в установленной среде, при этом полученный в работе предел обнаружения метода ЛИСБ был установлен следующий: размер частицы 13 нм и концентрация 10^{10} частиц/мл. Было отмечено, что pH играет важную роль в гидролизе, так при pH 5 – 10 образуется $[\text{Th}_6(\text{OH})_{15}]^{9+}$, а при pH > 11 образуется $[\text{Th}(\text{OH})_4]$. В зависимости от периодов выдержки осадок определялся как полностью аморфным (“гидроксид тория” $\text{Th}(\text{OH})_4$) или как частицы состава $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полу-аморфной природы. В рамках работы были посчитаны произведения растворимости ($\lg K_{\text{sp}}$) диоксида тория. При значениях pH от 5 до 9 и в растворах с концентрацией NaClO_4 0,0, 0,1, 1,0 и 3,0 значения $\lg K_{\text{sp}}$ равны -42,66 и -44,63, -42,80 и -46,16, -43,26 и -46,93, -44,17 и -48,13 соответственно. Также было отмечено, что без учета коллоидов в термодинамической модели значение произведения растворимости уменьшалось на 2-4 порядка.

2.1.1. Растворимость ThO_2 в сложных средах

В своей работе Остол и соавторы [13] изучали физико-химические формы тория в водном растворе при наличии карбонат-ионов в диапазоне pH 3 – 8. В водный раствор помещали рентгеноаморфный осадок диоксида тория и прикапывали раствора гидрокарбоната или карбоната натрия. Концентрация тория резко уменьшалась в диапазоне pH < 6, после чего вновь начала увеличиваться. Поскольку концентрации Th^{4+} и карбоната не могли изменяться независимо в эксперименте, было невозможно установить к полиядерным или моноядерным комплексам относятся полученные карбонаты тория. Но было выдвинуто предположение о моноядерности комплекса состава $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$, обнаруженного в диапазоне pH от 5 до 7. Также была получена диаграмма распределения четырех валентного Th в растворе в присутствие ионов карбоната (рис.3).

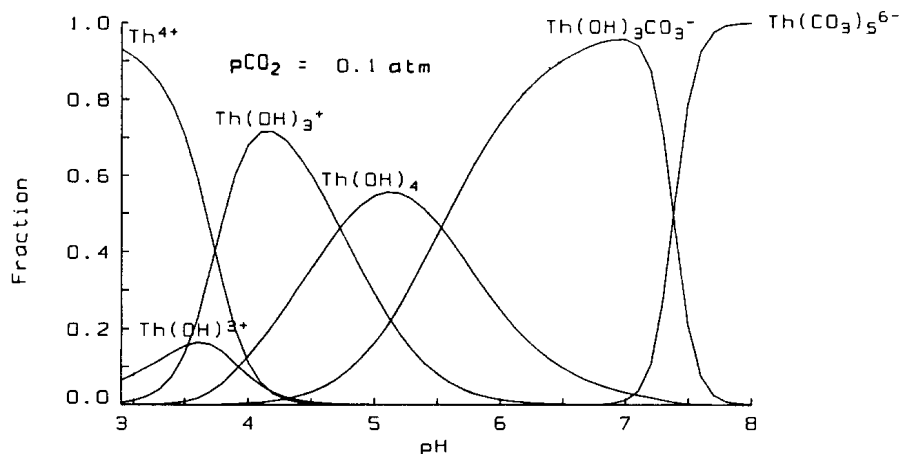


Рис.3. Диаграмма распределения тория при $P_{\text{CO}_2}=0,01 \text{ атм.}$ [13].

Так же Остол и соавторы в своей работе [14] исследовали растворимость микрокристаллического ThO_2 в фосфатной среде. Растворы смешивали с NaClO_4 до общей ионной силы, равной 1,0 М, а сами растворы готовили путем растворения $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в воде. Концентрацию тория в растворе определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопией индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Растворимость в диапазоне pH 5-10 составляет около $10^{-6,4} \text{ М}$ и $10^{-6,3}$ в диапазоне pH 11-12,5. Растворы с диоксидом выдерживали в течение 3-4 недель в темноте.

В работе Алтмаэра с соавторами [15] исследовалась растворимость кристаллического ThO_2 и аморфного гидратированного оксигидроксида $\text{Th}(\text{IV}) \text{ThO}_n(\text{OH})_{4-2n} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в разбавленном и концентрированном растворе NaCl и растворах MgCl_2 , уравновешенные гидроксидом или гидроксихлоридом магния. Эксперименты по растворимости с ThO_2 проводили в 0,5 М NaCl , 5 М NaCl и 0,25 М MgCl_2 , насыщенных $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и в 2,5 и 4,5 М MgCl_2 , насыщенных $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Измерения образцов, прошедших ультрацентрифугирование с центробежной силой $1,5 \cdot 10^5$, проводили методом ИСП-МС. Итогом работы стал вывод, что растворимость $\text{Th}(\text{OH})_4$ (ам) повышается в растворах MgCl_2 с концентрацией 4,5 М на несколько порядков по сравнению с растворами MgCl_2 0,5 М (рис. 4) ввиду образования коллоидов, на которые адсорбируется торий.

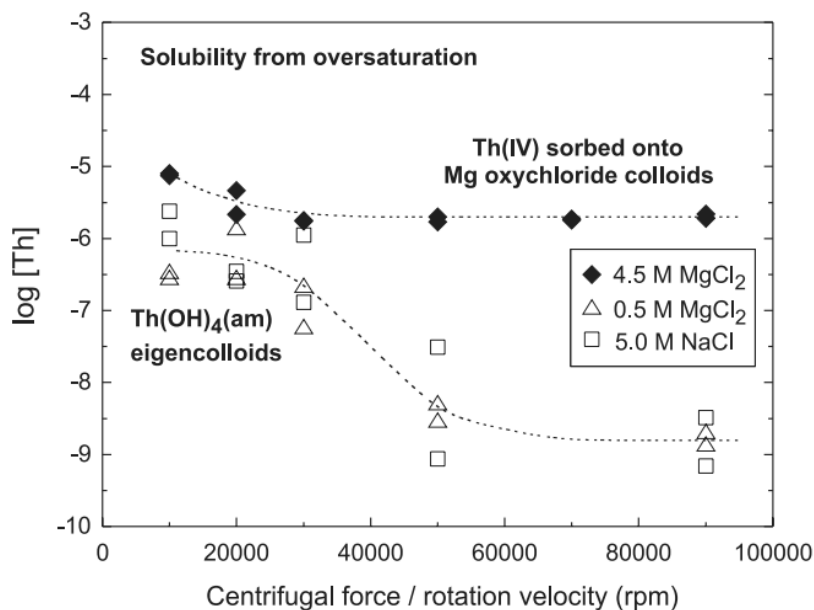


Рис.4. Концентрации тория, измеренные после ультрацентрифугирования коллоидных суспензий $Th(OH)_4(am)$ [15].

2.1.2. Растворимость фосфатов тория

Природные фосфатные соединения (апатиты, монациты, ...) известны тем, что они являются химически-стабильными соединениями. Эта стабильность, по существу, объясняется из-за их низкой растворимости и тем, что фосфаты могут образовывать нерастворимые соединения в широком диапазоне условий [16]. Из-за сильной способности фосфатов удерживать тяжелые элементы, фосфат тория может представлять интерес в качестве связующей матрицы для удержания радионуклидов в хранилище ядерных отходов.

В работе Фоуреста с соавторами [17] была изучена растворимость $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$, синтезированного в лабораторных условиях и прошедшего старение в течение 24 часов в растворах с pH 0 – 12 ($I = 0,1$ M). Измерение концентрации проводили методами фотон/электрон отклоняющей альфа-жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (PERALS), ИСП-МС и протон-индуцированное рентгеновское излучение (PIXE). Было отмечено, что растворимость фосфата тория сильно зависит от значения pH раствора, а данные полученные от трех методов находятся в относительно хорошем согласии. Также упоминается, что из-за неустойчивости дифосфата в воде, эти данные не могут считаться однозначно верными. Считается, что для достижения

равновесных условий требует более длительного выдерживания в среде (минимум год) и тогда ожидается стабилизирование раствора.

В своей работе Квин с соавторами [18] исследовали растворимость $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ с целью найти произведение растворимости. Растворимость синтезированного в лаборатории $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ исследовали методом ИСП-МС, предварительно растворяя в 0,16 М HNO_3 . Установленная константа произведения растворимости составила $\lg K_{s,0}(\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = -(71.2 \pm 1.3)$.

2.2 Основы ИСП-МС и оптимизация метода для определения тория

На основании изученной литературы показано, что в большинстве работ по исследованию растворимости диоксида или фосфата тория был концентрация тория в растворе определялась методом ИСП-МС. Метод ИСП-МС основан на ионизации атомов и молекул анализируемой пробы, разделении образующихся ионов и последующем определении отношения массы m иона к его заряду z – m/z [19-21]. В качестве единицы размерности массы используются атомные единицы массы (а.е.м.) или дальтоны (Да).

Масс-спектрометр (прибор для снятия масс-спектра) состоит из системы подготовки и ввода пробы, блока ионизации, масс-анализатора (он осуществляет пространственное или временное разделение ионов), детектора ионов и системы обработки информации и управления прибором (рис.5). Для увеличения длины пробега ионов масс-анализатор и детектор подвергаются обязательному вакуумированию.

Для анализа методом ИСП-МС образец приготавливают в виде раствора в разбавленной (1-5%) азотной кислоте. Полученный раствор закачивается с помощью перистальтического насоса и попадает в распылитель, который используется для того чтобы создать аэрозоль из небольших капель исходного раствора - в плазму попадают только капли размера менее чем 10 мкм, остальные же удаляются из системы.

Образованный аэрозоль из частиц подходящего размера поступает в плазму, создаваемую потоком газа, обычно аргона. Плазма обеспечивает температуру от 6 до 10 тысяч К. Плазма образуется внутри, на открытом конце факела, представляющего собой три концентрических кварцевых трубки. Аргон, проходящий по внешней трубке, взаимодействует с магнитным полем и образует плазму. Скорость этого потока составляет 10-20 л/мин. Поток аргона, текущий по средней трубке, имеет скорость до 1,5 л/мин. Его основная функция

– предотвращать расплавление наконечника факела и сдерживать накопление солей на наконечнике. Центральный поток газа (около 1 л/мин) переносит аэрозоль пробы в плазму. Температура в центральной трубке 5-7 тысяч К, что позволяет испарять, атомизировать и ионизировать пробу.

Аргоновая плазма, в которой образуются ионы аналита, работает под атмосферным давлением. Однако квадрупольный масс-спектрометр, необходимый для разрешения всех ионов, образующихся в плазме, работает в вакууме. Интерфейс, содержащий конус пробоотборника (сэмплера) и конус скиммера, используется для извлечения ионов в вакуумную систему. После извлечения ионы фокусируются с помощью системы линз ионной оптики, а затем попадают в переменное электрическое поле квадрупольного масс-анализатора, где они сортируются в соответствии с отношением их массы к заряду (m/z) за счёт изменения подаваемого напряжения и амплитуды колебаний. Для природного тория (^{232}Th), $m/z=232$. В конце ионы детектируются с помощью вторичного электронного умножителя.

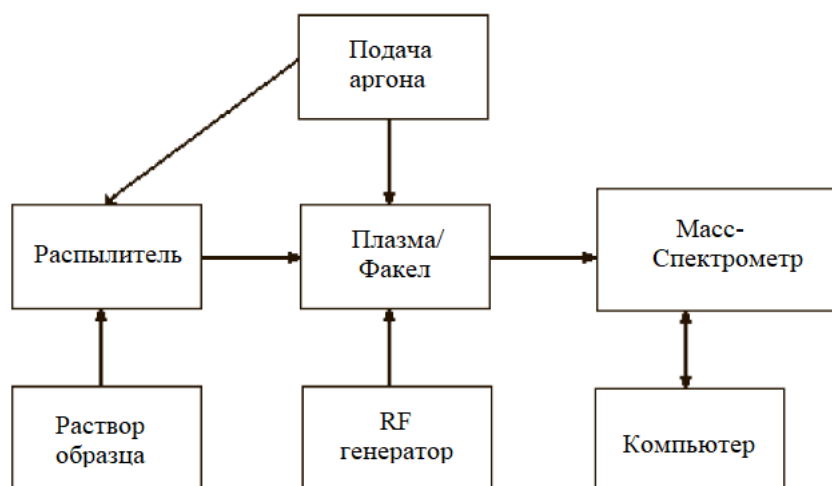


Рис.5. Схема системы ИСП-МС [21].

Перед анализом ИСП-МС необходимо осуществлять пробоподготовку образца. Это является важной задачей для определения тория, потому что этот элемент часто находится в небольших минеральных включениях в пробах, отобранных из окружающей среды, которые особенно устойчивы к воздействию кислот. Неполное извлечение тория из образца может исказить результаты ИСП-МС анализа и чаще всего вызвано неудачной процедурой пробоподготовки.

На работе ИСП-МС отрицательно сказываются растворы, содержащие высокие уровни общего количества растворенных твердых веществ.

Максимально приемлемое содержание солей – 0,2% (200 мг образца, растворённые в 100 мл раствора). С ростом содержания растворенных твердых веществ, уменьшается стабильность сигнала ИСП во времени, потому что интерфейс извлечения очень чувствителен к засорению. Более того, после регистрации очень высокого уровня сигнала Th может потребоваться длительное время на очистку прибора от повышенной концентрации данного элемента.

Основные аналитические проблемы, с которыми сталкиваются в ИСП-МС, обусловлены спектральными и матричными помехами. Торий имеет достаточно большое массовое число, поэтому спектральные помехи обычно отсутствуют в природных образцах. Матричные помехи возникают, когда большое количество других компонентов матрицы влияет на условия ионизации в плазме или процесс экстракции ионов перед линзами ионной оптики.

Торий можно определить количественно методом внешней калибровки, методом добавок или методом изотопного разбавления. При этом рекомендуется добавить подходящий внутренний стандарт (например ^{209}Bi) чтобы уменьшить любой дрейф в сигнале аналита в ходе анализа. Калибровки обычно линейны в пределах примерно шести порядков.

Отделения тория от матрицы образца не требуется, хотя, чем чище раствор образца, тем менее выражены эффекты матрицы. Чтобы предотвратить адсорбцию тория на внутренних поверхностях прибора ИСП-МС, весь анализ должен проводиться не менее чем в 5% растворе азотной кислоты.

Время анализа образцов с помощью ИСП-МС весьма небольшое – для ^{232}Th это 3–4 мин. Сюда входит приблизительно 30 с для сбора данных с последующим периодом вымывания. Рекомендуется длительное время вымывания из-за значительного эффекта памяти тория в системе ИСП. Основным проблемным местом в анализе обычно является разложение твердых образцов в пробе, так как может потребоваться несколько часов для растворения в кислоте или сплавления со щелочью.

Погрешность в получаемых концентрациях тория обычно зависит от используемого метода калибровки. Было показано [19], что как для водной калибровки, так и для метода добавок основным источником погрешностей является вклад таких факторов, как взвешивание, разбавление или инструментальная воспроизводимость.

Для ИСП-МС стандартная масса твёрдого образца – 100 мг. Инструментальный предел обнаружения в литературе довольно низок – порядка 10^{-12} М. Предел обнаружения в образце – $2 \cdot 10^{-5}$ Бк/г.

С аналитической точки зрения следует отметить, что в системе ИСП-МС присутствует значительный эффект памяти ториях [21]. Поэтому необходимо очень внимательно следить за предполагаемой концентрацией Th в образцах и, если нет уверенности, готовить большое количество растворов с постепенным увеличением разбавления (от, к примеру, 10 до 10000). Работа с ними подразумевает постепенное измерение: если сигнал не получен в образце с большим разбавлением, то можно переходить к следующему.

Если же концентрация будет излишне большой, то следует весьма длительный процесс очистки системы ИСП-МС.

3. Экспериментальная часть

3.1 Исходные вещества

В работе были использованы: азотная кислота (HNO_3 , о.с.ч.), перхлорат натрия (NaClO_4 , ч.д.а.), хлорная кислота (HClO_4 ч.д.а.), гидроксид натрия (NaOH ч.д.а.), дигидрофосфат натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч.), гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4 ч.д.а.), пятиводный нитрат тория (IV) ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч.), водный раствор аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ч.д.а.).

3.2 Синтез образцов диоксида тория

В рамках работы, рентгеноаморфный ThO_2 (ThO_2 (р/ам)) был получен методом химического осаждения из раствора 0,1 М $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 3 М водного раствора аммиака. Синтез проводили при постоянном перемешивании в течение 24 часов. Контакт осадка с маточным раствором длился 48 часов, отделение осадка от маточного раствора и дальнейшая промывка осуществлялись путем многократного центрифугирования.

Кристаллические наночастицы ThO_2 (ThO_2 (НЧ)) были синтезированы гидротермальным методом. Образец ThO_2 (р/ам) в среде маточного раствора был помещен в тефлоновую ячейку и автоклав. Гидротермальная обработка проводилась в течение 48 часов при 150 °С. Полученный осадок ThO_2 (НЧ) после синтеза промывали путем центрифугирования.

3.3 Проведение экспериментов по растворимости

Эксперименты по исследованию растворимости ThO_2 (р/ам) и ThO_2 (НЧ) были проведены по методике недонасыщения. Для этого, исходные образцы были добавлены в растворы 0,01 М NaClO_4 или 1М фосфатного буфера (табл. 1). Эксперименты проводились при комнатной температуре. Значения рН в серии экспериментов в среде 0,01 М NaClO_4 устанавливали путем последовательного добавления разбавленных растворов NaOH и HClO_4 . Различные значения рН в фосфатных буферах устанавливали путем смешивания растворов солей Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 в различном соотношении.

Таблица 1. Растворы, в которых хранились образцы ThO_2 и их краткая характеристика

Образец ThO_2	Среда
ThO_2 (НЧ)	Водный раствор 0,01 М NaClO_4 , pH 1 - 12
ThO_2 (р/ам)	Водный раствор 0,01 М NaClO_4 , pH 1 - 12
ThO_2 (р/ам)	1М фосфатные буферы, pH = 4,8, 5,4, 6,4 7,5

3.3.1 Определение концентрации тория в растворе методом ИСП МС

Концентрация тория в растворах была измерена методом ИСП-МС. Для этого раствор отделяли от твердой фазы (ThO_2 (р/ам) или ThO_2 (НЧ)) путем центрифугирования в течение 4 часов на скорости 64000g. Затем отбирали 1,0 мл надосадочного раствора, который разбавляли в зависимости от предполагаемой концентрации исходных растворов в 10, 50, 100, 1000 и/или 10000 раз 1% HNO_3 . Разбавление оценивалось с учётом того, чтобы содержание тория в растворе не превышало 100-500 мкг, а общее процентное содержание соли было не более 0,1%.

Для расчёта концентрации тория в растворе был построен градуировочный график, полученный при измерении растворов с содержанием тория 10, 20 и 100 мкг/л (рис. 6).

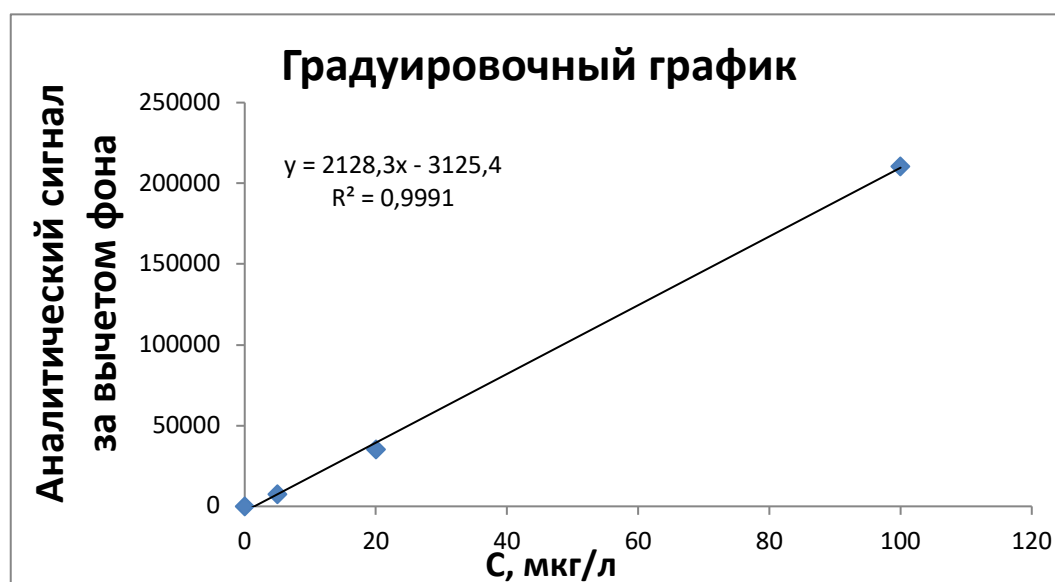


Рис.6. Градуировочный график для определения концентрации тория в пробах.

По градуировочному графику (рис. 6) предел обнаружения тория в экспериментах был получен равным $(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ М. Расчет проводили по формуле:

$$C_{min} = \frac{3S_{к.о.}}{S},$$

Где $S_{к.о.}$ – среднее отклонение, S – коэффициент чувствительности.

3.4 Характеристики аппаратуры

Для определения концентрации тория в образцах был использован квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500С (Япония) (табл. 2). Управление прибором ИСП-МС осуществлялось с помощью программного обеспечения ICP-MS-TOP.

Таблица 2. Характеристики квадрупольного масс-спектрометра и систем ИСП

Параметры	Настройки
Плазма	
мощность генератора	1400 Вт
скорость потока плазмообразующего газа	15 – 16 л/мин
Масс-спектрометр	
разрешение	0,7 масс
вакуум без плазмы	$4 \cdot 10^{-5}$ торр
вакуум с плазмой	$4 \cdot 10^{-4}$ торр
Подача пробы	
скорость газа-носителя	1,2 л/мин
скорость подачи пробы	1,0 мл/мин
Измерение	
время измерения на точке	100 мс
полное время измерения	80 с
внутренний стандарт	^{232}Th

Для отделения твердого осадка перед определением концентрации тория в растворе была использована центрифуга Allegra 64R, Beckman coulter (64000g). Значения pH в пробах определялось с помощью комбинированного стеклянного электрода InLab Expert Pro (Mettler Toledo) с использованием иономера (Эксперт). В работе также были использованы дозаторы разных объемов: 1-20 мкл, 20-200 мкл, 100-1000 мкл, 1-5 мл (Sartorius, Финляндия), одноразовые наконечники, эппендорфы вместимостью 1,5 мл (SSI, США).

4. Обсуждение результатов

4.1. Характеризация образцов методом РФА

Полученный путем методом химического осаждения образец диоксида тория был охарактеризован методом рентгенофазового анализа (РФА). На рентгенограмме (рис. 7) представлено местоположение пиков, которые присутствуют у кристаллического диоксида (красные линии). Как видно, свежееосажденный ThO_2 имеет только два широких максимума, близких по положению к максимумам крупнокристаллического ThO_2 , потому в рамках работы образец назван рентгеноаморфным.

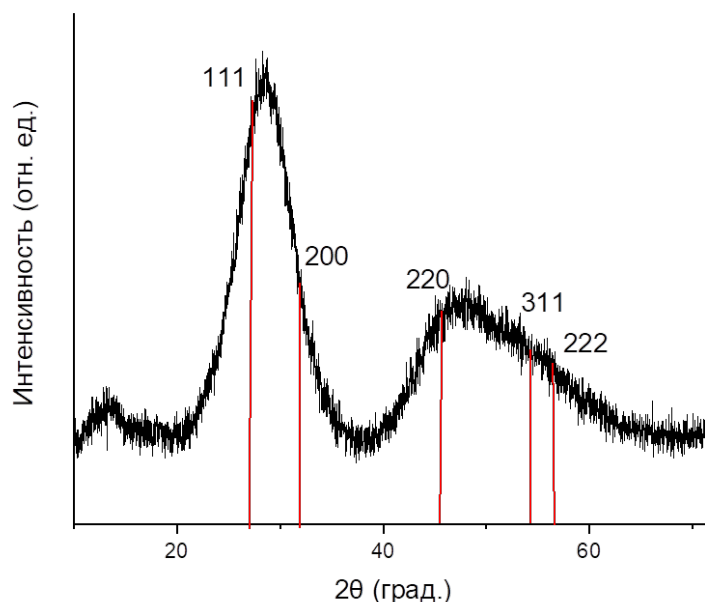


Рис. 7. Рентгенограмма свежееосажденного образца ThO_2 (р/ам), полученного путем химического осаждения из 0,1 М раствора Th(IV) и водного раствора аммиака.

По данным РФА после гидротермальной обработки ThO_2 (р/ам) были получены наночастицы кристаллического ThO_2 (рис. 8). Их размер был рассчитан по формуле Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}(2\theta)\cos(\theta_0)},$$

где K – фактор формы частиц (принимали равным 1 для сферических частиц), λ – длина волны рентгеновского излучения (0,154056 нм), β_{hkl} – физическое уширение дифракционного максимума (в единицах радиан), θ – положение дифракционного пика. Полученный размер нанокристаллов ThO_2 составил $7,9 \pm 0,8$ нм.

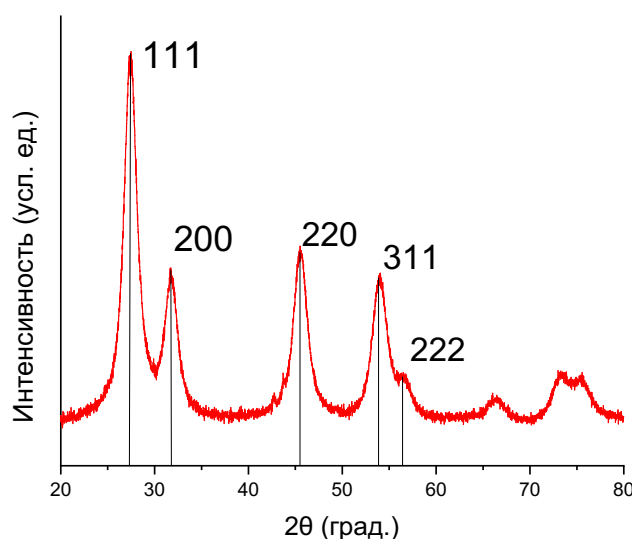


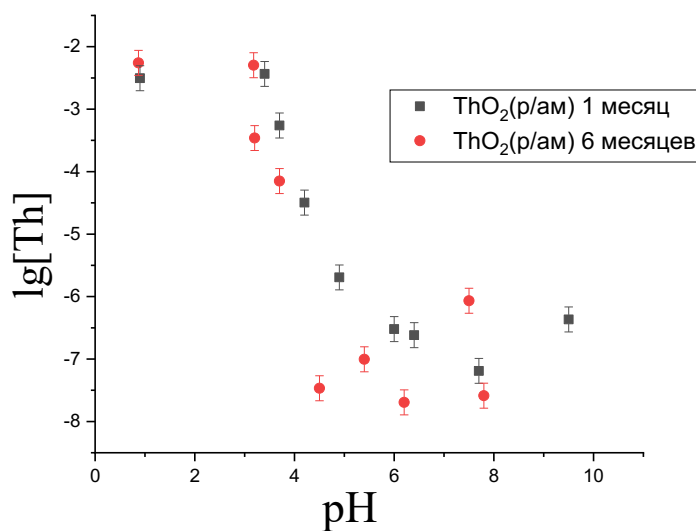
Рис. 8. Рентгенограмма $\text{ThO}_2(\text{НЧ})$, полученного путем гидротермальной обработки при 150°C в течение 48 часов в водной среде.

4.2. Растворимость диоксида тория в растворах с низкой ионной силой

На рисунке 10 показана зависимость концентрации тория в растворе от значения pH для образцов $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$ и $\text{ThO}_2(\text{НЧ})$ с размером частиц 8 нм. Значения концентраций тория в растворах были определены через месяц и 6 месяцев после начала эксперимента. Предполагается, что в данных образцах достигнуто квазиравновесное состояние системы. Как можно видеть на графике, значения концентрации тория в зависимости от значения pH изменяются значительно – в диапазоне от $(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$ М при значении $\text{pH}=0,9$ до $(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ М при значении $\text{pH}=12,4$ для $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$, от $(8,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ М при значении $\text{pH}=0,9$ до $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ М при значении $\text{pH}=8,7$ для $\text{ThO}_2(\text{НЧ})$ размером 8 нм. Растворимость оксида тория резко уменьшается в диапазоне pH от 2 до 6, после чего начинает возрастать, предположительно из-за формирования карбонатного комплекса тория в растворе в щелочной среде [13]. Различия в растворимости $\text{ThO}_2(\text{НЧ})$ и $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$ заметны особенно сильно в

кислой среде, где концентрация Th во втором случае выше более чем на 2 порядка.

А)



Б)

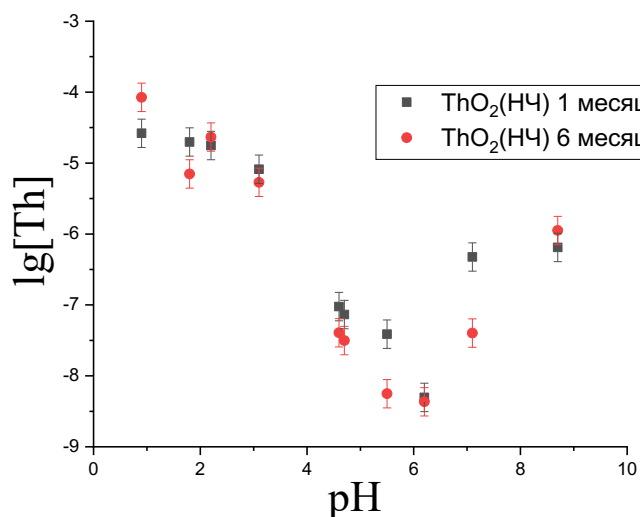


Рис. 9. Концентрация Th в образцах А) ThO₂(p/ам) и Б) ThO₂(НЧ) через 1 месяц и 6 месяцев после начала растворения.

В рамках работы, был произведен эксперимент с исследованием изменения твердой фазы осадка со временем при длительном нахождении в растворах с различными значениями pH (рис. 10). Если полученные дифрактограммы сравнивать с рис. 8, то можно отметить схожее расположение пиков, что говорит о формировании схожей структуры с кристаллическим ThO₂. Из дифрактограмм заметно, что формирование структуры ThO₂(НЧ) происходит быстрее при более низких значениях pH. С помощью метода ИСП-МС была

определена концентрация тория в растворе над осадком в данных образцах (рис.11).

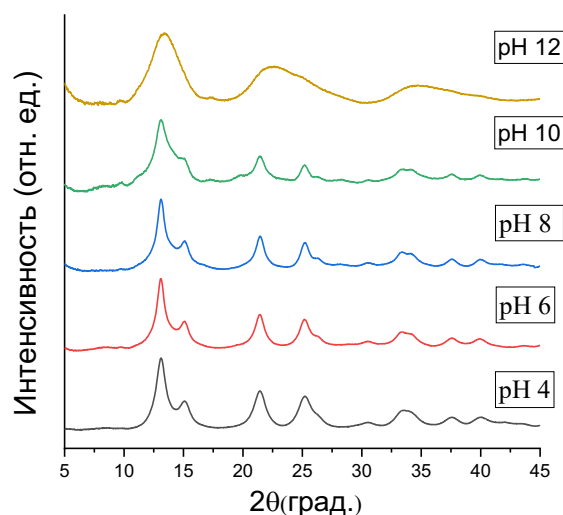


Рис. 10. Рентгенограмма $\text{ThO}_2(\text{p/am})$, прошедшего старение в водных средах с различным значением pH.

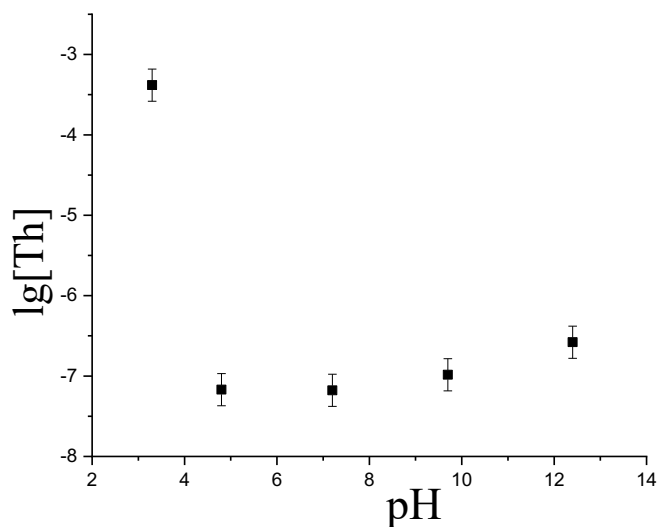


Рис. 11. Концентрация Th в случае растворения образца $\text{ThO}_2(\text{p/am})$ в течение 1 мес.

4.3. Растворимость диоксида тория в 1 М фосфатном буфере

На рисунке 8 показана зависимость концентрации тория в растворе фосфатных буферов от значения pH для образцов $\text{ThO}_2(\text{p/am})$, а также сравнение его с $\text{ThO}_2(\text{p/am})$ из водной среды при том же времени растворения. Значения концентраций тория в растворах были определены через 1 месяц после начала

эксперимента. Как можно видеть на графике, значения концентраций тория в растворе в зависимости от значения pH изменяются – от $(8,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$ М при значении pH=4,9 до $(7,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$ М при значении pH=7,6 (Рис. 12). Растворимость $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$ увеличивается в промежутке pH от 4,9 до 7,6 относительно начальных значений, что, вероятно, связано с формированием новой фазы, контролирующей растворимость.

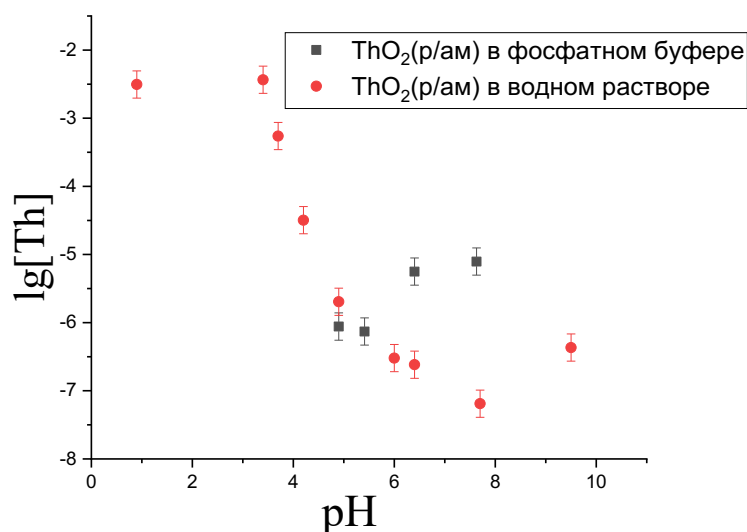


Рис. 12. Концентрация Th при растворении образца $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$ в 1М фосфатном буфере и водном растворе NaClO_4 спустя 1 мес.

Исходя из анализа твердой фазы установлено, что происходит переформирование исходного образца $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$, который был помещен в фосфатные буферы (рис. 13). Фазовый состав новой фазы установить на данный момент не удалось, однако вероятнее всего происходит формирование фосфата тория. Структура образующегося фосфата и его свойства (в частности растворимость) будут являться объектом дальнейших исследований.

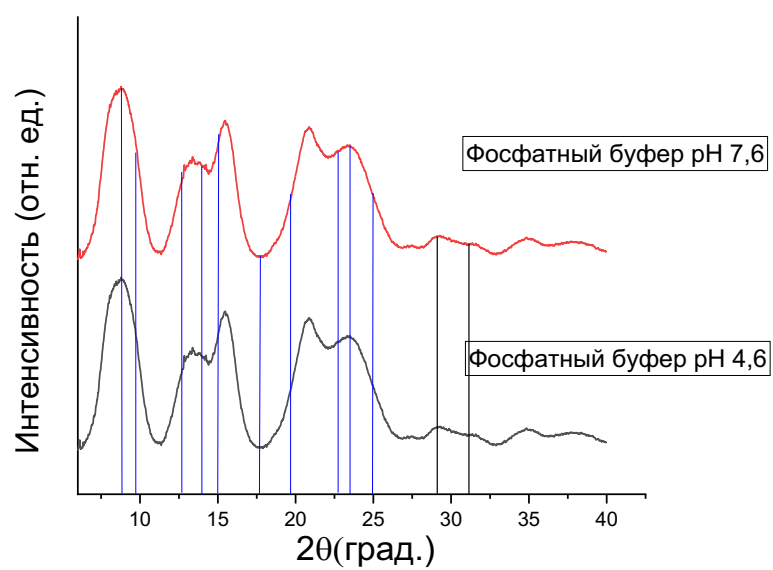


Рис. 13. Рентгенограмма ThO_2 (р/ам), прошедшего старение в фосфатных буферах с различным значением pH. Синим цветом обозначены максимумы фосфата тория со структурой рабдофана.

5. Выводы

1. С помощью метода ИСП-МС получены зависимости концентраций тория в растворе от значения pH при растворении $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$ и $\text{ThO}_2(\text{HЧ})$. Предел обнаружения тория методом ИСП-МС, определённый в данной работе составил $(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ М; минимальное достоверное измеренное значение концентрации тория – $(4,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ М

2. Определено, что с ростом значения pH от 0,9 до 6,2 концентрация тория в растворе уменьшается с $(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$ до $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$ М в случае растворения $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$ и с $(8,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ до $(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-9}$ М при растворении образца $\text{ThO}_2(\text{HЧ})$ в 0,01М NaClO_4 . В области pH 10 – 12 наблюдается незначительное увеличение концентрации тория в растворе в обоих случаях, что можно быть связано с образованием карбонатных комплексов.

3. Растворимость $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$ в фосфатных буферах при тех же значениях pH выше, чем в водных растворах NaClO_4 . Наименьшая измеренная концентрация тория в растворе 1 М фосфатного буфера составила $(7,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$ М при pH = 5,4. При увеличении значения до pH = 7,6, концентрация тория увеличилась до $(7,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$.

4. В водных средах со временем происходит кристаллизация $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$ и формирование кристаллических наночастиц структурой флюорита. При более низких значениях pH переформирование идет быстрее. В случае фосфатных буферов $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$ переформируется в новую фазу, предположительно фосфата тория.

6. Список литературы

[1] Michel Lung, Otto Gremm «Perspectives of the thorium fuel cycle» // Nuclear Engineering and Design, 1998, V. 180, pp 133–146

[1] Olga N. Batuk , D. Vinga Szabó , Melissa A. Denecke , Tonya Vitova and Stepan N. Kalmykov «Synthesis and characterization of thorium, uranium and cerium oxide nanoparticles» // Radiochimica Acta, 2013, V. 101(4), pp 233–240.

[2] Yanga J, Cao W, Rui Y. «Interactions between nanoparticles and plants: Phytotoxicity and defense mechanisms» // Journal of Plant Interact, 2017, V. 12(1), pp158–169.

[3] J. Vandenborre, B. Grambow, A. Abdelouas «Discrepancies in Thorium Oxide Solubility Values: Study of Attachment/Detachment Processes at the Solid/Solution Interface» // Inorganic Chemistry, 2010, V. 49, pp 8736–8748

[4] E. Myllykylä, T. Lavonen, M. Stennett, C. Corkhill, K. Ollila, N. Hyatt «Solution composition and particle size effects on the dissolution and solubility of a ThO₂ microstructural analogue for UO₂ matrix of nuclear fuel» // Radiochimica Acta, 2015, V. 103, pp 565–576

[5] E. Myllykylä, T. Lavonen, L. Koivula, K. Ollila, M. Siitari-Kauppi «Dissolution of ThO₂: study of dissolution process with initial ²²⁹Th spike» // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, V. 311, pp 225–235

[6] E. Myllykylä, L. Koivula, M. Tanhua-Tyrkkö, K. Helariutta, T. Lavonen, K. Ollila, M. Siitari-Kauppi «Direct alpha spectrometry for analysing leached ThO₂ pellets» // Journal of Nuclear Materials., 2017, V. 493, pp 69-76

[7] T. Suzuki-Muresan, K. Perrigaud, J. Vandenborre, S. Ribet, I. Takamasa, B. Grambow «Assessment of surface reactivity of thorium oxide in conditions close to chemical equilibrium by isotope exchange ²²⁹Th/²³²Th method» // Radiochimica Acta, 2017, V. 105, pp 471-485

[8] V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, Th. Fanghänel, J. I. Kim «Solubility of crystalline thorium dioxide» // Radiochimica Acta, 2003, V. 91, pp 253–262

[9] V. Neck, R. Müller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M. A. Denecke, J. I. Kim «Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide – application of LIBD to

determine the solubility product and EXAFS for aqueous speciation» // *Radiochimica Acta*, 2002, V. 90, pp 485–494

[10] C. Bitea, R. Müller, V. Neck, C. Walther, J.I. Kim «Study of the generation and stability of thorium(IV) colloids by LIBD combined with ultrafiltration» // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2003, V.217, pp 63-70

[11] T. Kobayashi, T. Sasaki, I. Takagi, H. Moriyama «Effect of solid phase transformation on the solubility product of thorium hydrous oxide at 363 K» // *J. Journal of Nuclear Science and Technology*, 2016, V.53, pp 1787-1793

[12] Rama Mohana Rao Dumpala, Manjulata Sahu b, c , Brijlesh K. Nagar c , Vaibhavi V. Raut c , Naina H. Raje d , Neetika Rawat a , Jeyakumar Subbiah c , Manoj Kumar Saxena c , Bhupendra S. Tomar «Accountancy for intrinsic colloids on thorium solubility: The fractionation of soluble species and the characterization of solubility limiting phase» // *Chemosphere*, 2021, V. 269, pp 1-8

[13] Erik Othols, Jordi Bruno and Ingmar Grenthe « On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O media» // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, Vol. 58, pp. 613-623

[14] Erik Östhols «The Solubility of Microcrystalline ThO₂ in Phosphate Media» // *Radiochimica Acta* 1994, V. 68, pp 185-190

[15] By M. Altmaier, V. Neck and Th. Fanghänel «Solubility and colloid formation of Th(IV) in concentrated NaCl and MgCl₂ solution» // *Radiochimica Acta*, 2004, V. 92, pp 537–543

[16] Jean-Jacques Braun, MauricPagel, Adrie Herbilln, Christophe Rosin «Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study» // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, V. 57, pp 4419-4434

[17] Blandine Fourest, Gerard Lagarde, Jane Perrone, Vladimir Brandel, Nicolas Dacheux, Michel Genet «Solubility of thorium phosphate-diphosphate» // *New Journal of Chemistry*, 1999, pp 645-649

[18] Danwen Qin, Clémence Gausse, Stéphanie Szenknect, Adel Mesbah, Nicolas Clavier, Nicolas Dacheux «Solubility product of the thorium phosphate hydrogen-phosphate hydrate (Th₂(PO₄)₂(HPO₄)·H₂O, TPHPH)» // *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, pp 1-32

[19] Н.В. Алов [и др.] Основы аналитической химии: В 2 т. Т.2 : учеб. для студ. учреждений / под ред. Ю.А. Золотова - М.: Академия, 2010. 416 с.

[20] Большов М.А., Серегина И.Ф. «Учебное пособие. Элементная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой». Москва 2017.

[21] L. Holmes «Determination of thorium by ICP-MS and ICP-OES» // Radiation Protection Dosimetry, 2001, V. 97, pp. 117–122