

Исследование влияния γ -излучения Co^{60} на сильноосновные аниониты АВ-17 и АМ

М. Д. Калинина, Н. И. Николаев, М. В. Гурьев, Н. Н. Туницкий

Исследовалось влияние γ -излучения Co^{60} на сильноосновные аниониты АВ-17 с 6 и 16% ДВБ и АМ в воде. Установлено, что при облучении дозой $4,7 \cdot 10^8$ рад вес анионитов уменьшается в среднем на 23%; емкость анионитов АВ-17Х16, АВ-17Х6 и АМ при облучении этой дозой снижается на 73; 85 и 94%, а их удельный объем — на 35; 45 и 43% соответственно. При облучении анионита АВ-17Х6 дозой $1,9 \cdot 10^8$ рад его емкость снижается на 56%, а удельный объем — на 27%. По-видимому, анионит АВ-17Х6 можно использовать для практических целей при дозах, не превышающих $1 \cdot 10^8$ рад.

Есть основания полагать, что основным щелочным продуктом радиолиза, растворимым в воде, у АВ-17Х6 является аммиак, а у АВ-17Х16 — аммиак и триметиламин. Более стоек к действию излучения анионит АВ-17Х16.

Для определения возможности использования ионообменных материалов в процессах разделения и очистки растворов, содержащих радиоактивные изотопы, или при работе в поле излучения необходимы сведения по радиационной устойчивости различных типов ионитов. Вопросу устойчивости ионитов под действием ионизирующих излучений посвящено значительное число работ, в большинстве которых рассматриваются катиониты [1—20]. Данные по радиационной устойчивости анионитов представлены в меньшей степени [12—21], хотя в общем случае аниониты менее термически и химически стойки. Необходимо заметить, что в большей части работ изучалась радиационная устойчивость ионитов, облученных в сухом виде. Для практических целей более важно облучать иониты, находящиеся в контакте с водой, продукты радиолиза которой оказывают существенное влияние на процесс разрушения [9].

В настоящей статье приводятся и обсуждаются результаты опытов по радиационной устойчивости сильноосновных анионитов полимеризационного типа: АВ-17 [22] с содержанием дивинилбензола 6 и 16% (обозначается в дальнейшем АВ-17Х6 и АВ-17Х16) и АМ [23] при облучении их в воде квантами Co^{60} .

Методика эксперимента

Аниониты облучали на γ -источнике Co^{60} активностью 21 000 г. экв Ra [24] при мощности

дозы 500 рад/сек. Максимальная интегральная доза облучения составляла $\sim 4,7 \cdot 10^8$ рад. Перед облучением образцы анионитов переводили в гидроксильную форму раствором едкого натра и тщательно отмывали водой. Облучение проводили в герметических ампулах из нержавеющей стали объемом 120 мл. В накидной гайке, которой закрывалась ампула, имелся штуцер для подсоединения насоса, манометра и отбора газовой фазы для анализа. Обычно в ампулу загружали 20 мл набухшего анионита и добавляли дистиллированную воду до объема 100 мл. Сопоставление предварительных экспериментальных данных показало, что изменение соотношения между объемами анионита и воды в ампуле не влияет на радиационное разрушение анионита и выход продуктов радиолиза.

Анализ воздействия излучения на аниониты проводился как по параметрам, характеризующим сам анионит (вес, удельный объем, обменная емкость), так и по характеру и составу переходящих в воду продуктов радиолиза (щелочность, сухой остаток). Методы определения веса, удельного объема и емкости до и после облучения были одинаковыми. Свойства облученных анионитов исследовались после отделения их от раствора фильтрованием. После тщательной отмывки измеряли их объемы, а затем аниониты сушили при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над перхлоратом магния до постоянного веса для определения удельного объема и потери в весе. Под удельным объемом понимали отношение объема набухшего анионита к весу абсолютно сухого анионита (мл/г).

Статическую емкость анионитов определяли по 0,1 N соляной кислоте и 0,01 N хлористому кальцию пропусканием растворов через колонку, заполненную анионитом, до полного истощения емкости последнего. При определении емкости по раствору хлористого кальция анионит предварительно обрабатывали 1 N азотной кислотой и отмывали водой, чтобы исключить влияние ионов карбоната на величину емкости в нейтральной среде. Так как в процессе облучения вес анионитов уменьшается,

потерю емкости определяли после облучения и выражали ее в процентах ко всей порции анионита, загруженного в ампулу.

В растворе, отделенном от анионита, общее количество щелочных продуктов, перешедших в растворимое состояние, определяли титрованием с метилоранжем. Для качественной характеристики продуктов, перешедших в растворимое состояние (предположительно аминов), определяли их средний молекулярный вес по летучести хлористоводородных солей аминов. Практически для определения молекулярного веса необходимо знать сухие остатки в растворе продуктов радиолиза при соответствующей температуре без соляной кислоты и после ее добавки (для связывания аминов) и щелочность раствора, эквивалентную количеству добавляемой соляной кислоты. Сухие остатки определяли высушиванием контрольных проб, содержащих 10 мл раствора, в вакуум-эксикаторе над перхлоратом магния при комнатной температуре и затем в сушильном шкафу при 100, 150 и 200° С. Количество ионов хлора в сухих остатках при соответствующей (C_2) и комнатной (C_1) температурах, необходимое для вычисления содержания соответствующей фракции в растворе, определяли титрованием по методу Фольгарда после выщелачивания сухих остатков водой. Средний молекулярный вес продуктов разложения вычисляли по формуле

$$M = \frac{p_2 - p_1 - c}{c} \cdot 36,5,$$

где p_1 и p_2 — вес сухого остатка без добавки и с добавкой соляной кислоты соответственно; c — количество добавленной соляной кислоты, эквивалентное щелочности в контрольной пробе.

Изменение свойств анионитов при облучении их дозой $4,7 \cdot 10^8$ рад

Анионит	Емкость исходного анионита мг-экв/г		Потеря емкости, %		Удельный объем анионита в ОН-форме		Потери веса, %
	по 0,1 N HCl	по 0,01 N CaCl ₂	по 0,1 N HCl	по 0,01 N CaCl ₂	до облучения	после облучения	
АВ-17Х16	3,1	2,7	78,4	73	3,18	2,05	23,8
АВ-17Х6	2,9	2,2	83,3	85,4	3,25	1,77	21,8
АМ	2,5	2,35	92	94,3	3,25	1,86	23,0

Анализ газообразных продуктов радиолиза проводили на масс-спектрометре МИ-1303.

Результаты экспериментов

После облучения дозой $4,7 \cdot 10^8$ рад аниониты темнеют, их вес, набухаемость и емкость уменьшаются. Щелочные продукты радиолиза анионитов переходят в воду, и образовавшийся раствор приобретает желтую окраску, мутнеет из-за появления в нем мелкой фракции анионита и сильно пенится. Газовая фаза в основном состоит из водорода, в том числе и водорода, выделившегося из воды.

В табл. 1 представлены данные, характеризующие свойства анионитов после облучения дозой $4,7 \cdot 10^8$ рад: емкость, удельный объем и вес. При облучении анионита АВ-17Х6 дозой $1,9 \cdot 10^8$ рад вес анионита практически не изменился, емкость уменьшилась на 56%, а удельный объем — на 27%. В табл. 2 представлены данные по выходу в воду щелочных продуктов радиолиза и величины сухих остатков, образовавшихся в воде после облучения, в расчете на 1 г абсолютно сухого исходного анионита. В табл. 3 показан состав газовой фазы над облученным анионитом АВ-17Х16. Общий выход газов в пересчете на 1 г сухого анионита составил 4 см^3 (не считая водорода); выход водорода 400 см^3 (на 11 г сухого анионита и 85 см^3 воды).

Представляло интерес более детально проанализировать состав сухих остатков. Как следует из данных, представленных в табл. 4, в состав сухого остатка входит значительное количество летучих продуктов. Сухие остатки после высушивания при 200° С представляют собой нерастворимую в воде коричневую пленку.

Таблица 1

Таблица 2

Характеристика продуктов радиолиза анионитов, перешедших в воду при облучении дозой $4,7 \cdot 10^8$ рад

Анионит	Выход щелочных продуктов, мг-экв/г	Сухой остаток, мг/г
АВ-17Х16	1,3	58
АВ-17Х6	1,1	60
АМ	0,9	57

Таблица 3

Состав газовой фазы над облученным в воде анионом АВ-17Х16 в ОН-форме при дозе $4,7 \cdot 10^8 \text{ рад}$

Вещество	CO	CO ₂	N ₂	То-луол	Сумма неидентифицированных органических веществ
Выход, мг/г сухого анионита	1—2	3—5	1—2	0,2	0,3

Таблица 4

Данные по относительному изменению веса сухих остатков анионитов при различных температурах сушки

Температура, °C	Сухой остаток, % к остатку при 20° C		
	АВ-17Х16	АВ-17Х6	АМ
20	100	100	100
100	67	98	100
150	57	91	94
200	—	82	88

Щелочные продукты радиолиза анионитов хорошо поглощаются катионитом. При пропускании раствора продуктов радиолиза анионита АВ-17Х6 через колонку катионита КУ-2 в водородной форме было поглощено около 85% щелочных продуктов (анализ по сухому остатку при $100 \pm 5^\circ \text{C}$). По-видимому, механизм поглощения катионитом щелочных продуктов разложения ионообменный, поскольку водой с катионита было смыто только около 2% предварительно поглощенного вещества.

Результаты качественного определения молекулярного веса щелочных продуктов радиационного разрушения анионита АВ-17Х6 представлены в табл. 5. Из таблицы видно, что средний молекулярный вес продуктов близок к 18, и, следовательно, можно предположить, что основным щелочным продуктом радиолиза анионита является аммиак, молекулярный вес которого равен 17. Как показало аналогичное изучение щелочных продуктов радиолиза анионита АВ-17Х16, их средний молекулярный вес

Таблица 5

Молекулярный вес щелочных продуктов радиолиза анионита АВ-17Х6

Температура сушки, °C	20	100	150	200
Средний молекулярный вес, М	19,5	17,6	18,2	
Доля фракции $\left(\frac{e_l}{e_h} \cdot 100\right)$, %	100	98	92	3

равен 27, и поэтому можно предположить, что в их состав входит аммиак (~76%) и триметиламин (~24%).

Обсуждение результатов

Синтетические иониты являются органическими полимерными веществами, и поэтому особенности воздействия излучения на полимеры проявляются и в ионитах. Следует иметь в виду, что химическое действие излучений может существенно зависеть от природы вещества, т. е. от числа образовавшихся радикалов и вероятности их взаимодействия с образующимся новыми соединениями. Однако в общем случае радиационная стойкость органических соединений, в том числе и ионитов, ограничена дозой порядка 10^9 рад [25].

За счет варьирования структуры и состава органических ионитов можно добиться изменения их радиационной стойкости. Однако даже в случае наиболее стойких ионитов, синтезированных на основе ароматических соединений, верхний предел дозы остается неизменным. Значительное превышение предельной дозы возможно только при использовании неорганических ионитов [26, 27].

Остановимся подробнее на изменении основных характеристик ионитов под действием излучений.

Обменная емкость

Обычно изменение емкости под действием облучения происходит за счет разрушения полимерного каркаса, отрыва функциональных групп, изменения их химической природы и появления новых групп. В работе [20] показано, что уменьшение емкости при облучении носит экспоненциальный характер и в случае монофункционального ионита может быть описано одной экспонентой, а в случае ионита,

содержащего две функциональные группы или одну, но подсоединенную к бензольному кольцу в разных положениях по отношению к группе ($-\text{CH}-\text{CH}_2-$),— двумя экспонентами. Ход

изменения емкости может значительно усложниться, если при облучении будут образовываться новые группы [14, 18, 19].

При облучении анионитов АВ-17 и АМ дозой $4,7 \cdot 10^8 \text{ рад}$ (анионит АВ-17Х6 был облучен также дозой $1,9 \cdot 10^8 \text{ рад}$) мы наблюдали потерю емкости в результате отрыва функциональных групп и разрушения полимерного каркаса; последнее сопровождалось потерей веса. В результате отрыва обменных групп в воде появились аммиак и триметиламин, которые были идентифицированы по молекулярному весу. При облучении анионита АВ-17Х16, обладающего более жесткой структурой, в воде обнаруживалось больше триметиламина, чем при облучении АВ-17Х6. Среди щелочных продуктов радиолитического разложения мы не обнаружили веществ с более высоким молекулярным весом, появление которых могло явиться следствием отрыва функциональных групп вместе с бензольным кольцом. Следует отметить, что появление аналогичных продуктов было отмечено при радиолитическом разложении катионита КУ-2 [15].

Из табл. 1 и 2 следует, что для всех исследованных образцов анионитов потеря емкости превышает выход в воду щелочных продуктов радиолитического разложения. Этот факт указывает на возможность потери емкости за счет выделения части разрушенных аминогрупп в виде газообразных продуктов, например азота. Однако анализ газовой фазы над облученным анионитом АВ-17Х16 (см. табл. 3) показывает, что для полной компенсации расхождения между величиной потери емкости и количеством перешедших в воду щелочных продуктов выделившегося азота (в пересчете на 1 г сухого анионита) недостаточно. Поэтому можно полагать, что наряду с переходом в раствор и в газообразную фазу разрушенные при радиационно-химических превращениях обменные группы могут оставаться в структуре анионита, переходя в слабодиссоциированное или полностью инертное состояние.

Удельный объем

При облучении дозой $4,7 \cdot 10^8 \text{ рад}$ удельный объем анионитов АВ-17Х16, АВ-17Х6 и АМ уменьшается на 35, 45 и 43% соответственно. Уменьшение набухаемости анионитов рассматриваемого типа может быть обусловлено поте-

рей ионообменной емкости и образованием дополнительных поперечных связей. Из данных, полученных методом инфракрасной спектроскопии, известно, что для катионитов полимеризационного типа (КУ-2) уменьшение набухаемости определяется дополнительным сшиванием, а в ионитах, содержащих алифатические компоненты, преобладают процессы деструкции (анионит ЭДЭ-10-П, катиониты КУ-4 и СБС) [15]. В нашем случае более вероятной причиной уменьшения набухаемости является значительная потеря обменной емкости (см. табл. 1), хотя и не исключена возможность процесса сшивания.

В результате исследования радиолитического разложения сильноосновных анионитов показано, что при дозах $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ рад}$ даже наиболее стойкий анионит АВ-17Х16 теряет большую часть обменной емкости, что исключает возможность использования анионитов при таких дозах. Возможно, что потеря емкости происходит из-за разрушения обменных групп в основном с образованием аммиака и триметиламина, которые переходят в воду.

Поступила в Редакцию 24/IV 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bresce et al. *Nucleonics*, 14, No. 9, 75 (1956).
2. O. Costăchel et al. *Studii și cercetări chim.*, 6, 321 (1958).
3. А. М. Семушин, И. А. Кузин. *Ж. прикл. хим.*, 32, 2193 (1959).
4. М. М. Сенявин, Г. М. Колосова, В. А. Никашина. *Ж. неорганич. хим.*, 3, 104 (1958).
5. А. М. Семушин, И. А. Кузин. *Ж. прикл. хим.*, 33, 2323 (1960).
6. А. П. Полеводов и др. *Научн. докл. Высшей школы. Химия и химическая технология*, № 4, 761 (1958).
7. В. А. Никашина и др. *Intern. Appl. Radiation and Isotopes*, 4, 201 (1959).
8. Е. Д. Киселева, К. В. Чмутов, В. Н. Крупнова. *Ж. физ. хим.*, 35, 1816 (1961).
9. И. А. Кузин, А. М. Семушин. *Ж. прикл. хим.*, 34, 1710 (1961).
10. И. А. Кузин, А. М. Семушин. В кн. *Труды Второго Всесоюзного совещания по радиационной химии*. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 611.
11. В. А. Никашина, М. М. Сенявин, А. В. Гордиевский. *Хим. пром-сть*, 7, 573 (1959).
12. Г. Казерс. В кн. *Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии*. Женева, 1955. Т. 7. М., ГОНТИ, 1958, стр. 595.
13. К. Натер. В кн. *Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии*. Женева, 1958. Избр. докл. иностр. ученых. Т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 646.

4. Чжан Мань-вей, А. И. Чернова, М. А. Проскурнин. «Атомная энергия», 5, 573 (1958).
5. В. А. Никашина, Н. А. Словохотова, М. М. Сенявин. См. [10], стр. 596.
6. Е. Д. Киселева и др. Там же, стр. 603.
7. R. Wheelwright. Industr. and Engng Chem., 51, 60 (1959).
8. L. Wuckel, E. Niese, W. Koch. Isotopen Technik, 2, 303 (1962).
9. M. Pešek, M. Křivanek, J. Bednar. Jaderná energie, 6, 267 (1960).
10. K. Nater. Irradiation Damage in Ion Exchange Materials N 17 Jener Publications Kjeller hear Lillestrem. Norway, 1959.
21. Е. Д. Киселева, К. В. Чмутов, Н. В. Филатова. «Ж. физ. хим.», 36, 2465 (1962).
22. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., Госхимиздат, 1960.
23. Б. Н. Ласкорин и др. «Ж. прикл. хим.», 34, 881 (1961).
24. А. Х. Брегер и др. В кн. «Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 182.
25. А. Чарлзби. Ядерные излучения и полимеры М., Изд-во иностр. лит., 1962.
26. Амфлетт. См. [13], стр. 241.
27. Краус и др. Там же, стр. 252.



К сведению авторов

Рукописи для журнала «Атомная энергия» должны удовлетворять перечисленным ниже требованиям. Материалы, не отвечающие этим требованиям, не принимаются. Отклоненные статьи не возвращаются.

1. Тексты и иллюстративные материалы представляются в трех экземплярах в окончательно отработанном для печати виде и должны быть подписаны всеми авторами.

После подписей авторов должны быть указаны: фамилия, имя и отчество (полностью), домашний адрес и номер телефона.

2. Объем обзорных статей, как правило, не должен превышать 20—22 стр.; оригинальных статей — 10—12 стр.; писем в редакцию — 5 стр. машинописного текста (включая рисунки и список литературы).

3. Текст рукописи должен быть напечатан на машинке через два интервала на одной стороне листа, с полями с левой стороны не уже 4 см; рукописные вставки не допускаются.

4. К статьям должны быть приложены аннотации, в которых следует коротко и ясно сформулировать цель, результаты и область практического применения работы, а к письмам в редакцию — краткие авторефераты. Желательно, чтобы название работы было переведено на английский язык.

5. Цитируемая литература приводится в конце статьи общим списком с указанием: а) для журнальных статей: инициалов и фамилий авторов, названия журнала, тома или номера, страницы и года; б) для книг: инициалов и фамилий авторов, полного названия книги, места издания, издательства и года издания; в) для сборников: инициалов и фамилий авторов статьи, названия сборника, инициалов и фамилии составителя или редактора сборника, места издания, издательства, года издания, страницы.

В тексте ссылки даются по порядку номеров: 1, 2, 3 и т. д.

6. Оформление текста (написание формул, выделение греческих и латинских, строчных и прописных букв, сокращение слов и т. д.) производится в соответствии с общими правилами, принятыми для научно-технических журналов. Трудно различимые в рукописном обозначении буквы и знаки должны быть пояснены на полях.

Размерность всех приведенных величин должна соответствовать Международной системе единиц измерений. В отдельных случаях могут быть приведены пересчетные формулы.

7. Рисунки должны быть выполнены черной тушью на бумаге размером 15×20 см; фотографии должны иметь контрастное изображение; размер фотографий не менее 9×12 см. Подписи под рисунками должны быть напечатаны на отдельном листе.