

УДК 543.426:539.16.04:556.53

В.И. Гуменюк, А.В. Кулинкович

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОИНДУКЦИИ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

V.I. Gumenyuk, A.V. Kulinkovich

RESEARCH OF THE SELF-INDUCTION OF ACTIVE FORMS OF OXYGEN IN THE URANIUM COMPOUNDS WATER SOLUTIONS

Показана необходимость создания экспрессного метода контроля урана в природных водах. Исследованы процессы самоиндукции перекисных соединений в водных растворах металлов переменной валентности, включая уран. Экспериментально подтверждены red/ox и концентрационные фазовые неустойчивости в водных ассоциатах ионов металлов переменной валентности, свидетельствующие о туннельном переносе электронов между ассоциатами различного состава. Это позволит использовать полученные закономерности при разработке механизма самоиндукции кислородных соединений в средах с малой электролитической активностью для создания метода экспресс-контроля уранилов в воде.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЬ, ГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА. СВЯЗАННАЯ ВОДА, СОЕДИНЕНИЯ УРАНА, МЕТАЛЛЫ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ.

Need of creation of an express control method of uranium for natural waters is shown. Processes of a self-induction of perokisny connections in water solutions of metals of variable valency, including uranium are investigated red/ox and concentration phase instability in water associates of ions of metals of variable valency that will allow to use the received regularities when developing the mechanism of a self-induction of oxygen connections in environments with small electrolytic activity for the purpose of creation of a method of express control compounds of uranium in water are experimentally confirmed.

CHEMILUMINESCENT EXPRESS-CONTROL. GENERATION OF ACTIVE FORMS OF OXYGEN. CONNECTED WATER. COMPOUNDS OF URANIUM. METALS OF VARIABLE VALENCY.

Биосфера Земли постоянно подвергается действию ионизирующего излучения, в том числе космического альфа-, бета- и гамма-излучения многочисленных рассеянных радионуклидов природного происхождения. Последствия испытаний ядерного оружия и аварий на АЭС также обусловили поступление в окружающее пространство большого количества долгоживущих α -активных радионуклидов, которые особо опасны при поступлении в организм человека.

Экспериментальные данные свидетельствуют о высокой канцерогенной активности

α -излучателей. В исследованиях [1] отмечается, что уран и его соединения относятся к сильнейшим протоплазматическим ядам, чья токсичность может быть сравнима с сулемой. Трансурановые радионуклиды воздействуют на организм человека, а влияние их радиационных свойств становится заметно в более отдаленные сроки.

Анализ допустимых концентраций урана в воде показывает, что предельно допустимое содержание радионуклида составляет микроколичества [2]. Следовательно, одна из важнейших задач в решении проблем радиационной

безопасности — определение зараженности воды и почвы соединениями урана. Однако в настоящее время отсутствуют быстродействующие, легкие в управлении приборы для определения концентрации соединений урана выше допустимых норм [1].

Наиболее устойчивые водорастворимые соединения уранила в воде существуют при $pH = 2,0-4,2$. В этих условиях соли урана не подвергаются гидролизу и имеют наименьшую сорбционную активность по отношению взвешенных примесных частиц, что позволяет проводить экспресс-контроль природных вод на наличие солей урана.

Анализ возможных механизмов генерации активных форм кислорода (АФК) в воде показывает, что существующие классические представления, основанные на прямых химических образованиях (фотохимический, радиационно-химический и каталитический каналы генерации радикалов), при своем описании не учитывают возможность наработки радикальных форм за счет процессов фазовой трансформации связанной воды. Однако, как следует из приведенного выше, формирование активных форм кислорода под действием изменения внешних физических полей в ряде случаев приводит к усилению степени их наработки в водной среде. При этом величина концентрации активных форм кислорода, возникающих вследствие фазовой перестройки ассоциатов, во много раз превосходит содержание радикальных форм, получаемых по классическим химическим механизмам генерации. Следовательно, для оценки влияния структурно-физических неустойчивостей ассоциатов среды на самоиндукцию активных форм кислорода необходимо исследовать механизм данного процесса и выявить наиболее информативные показатели, указывающих на наличие в среде соединений урана.

Проведенными исследованиями установлено, что равновесная концентрация перекиси водорода в водном растворе уранилов варьируется под действием геомагнитного поля Земли [3], что свидетельствует о ее преобразовании в энергию АФК в воде. Анализ концентрационной зависимости $HO_2^{(*)}$ -ион-радикалов в водных растворах уранилов от водородного показателя подтверждает наличие в системе неравновесных процессов, для которых характер-

на фазовая нестабильность, а это указывает на существование в системе фазового перехода, так как интерпретация спектров поглощения ионов урана основана на модели электронных переходов между отдельными уровнями.

В ходе исследования влияния синусоидальных электромагнитных полей на генерацию АФК в водных растворах уранилов было установлено [4], что наблюдаемый характер нелинейной генерации $HO_2^{(*)}$ свидетельствует о макроскопическом квантовом поведении системы, когда изолированные друг от друга объемы воды ведут себя подобно синхронизированным в фазе или противофазе колебаниям контура. При этом реакция среды на воздействие не только распространяется в прошедшем времени, но и имеет место до воздействия, что, на взгляд авторов, соответствует сущности вихревого магнитного поля как квантовомеханической системы, квантующейся в пространстве и времени.

При исследовании влияния внутренних гравитационных волн и когерентного ИК-излучения гелий-неонового лазера на генерацию активных форм кислорода в водных растворах сульфата уранила было установлено, что действие вихревых электромагнитных волн, как и внутренних гравитационных волн, подавляет генерацию АФК. На основании полученных данных по деформации спектра кинетики хемиллюминесценции $HO_2^{(*)}$ -ион-радикалов, обработанных ИК-лазерным излучением, был сделан вывод о том, что излучение ИК-диапазона практически не оказывает влияние на наработку ион-радикалов, что связывается со значительным разбалансом частот излучения и собственных колебаний поляронной системы ассоциата [4].

С целью оценки влияния активности ионов урана на генерацию пергидроксильного ион-радикала $HO_2^{(*)}$ в водных растворах были проведены исследования по изучению влияния изотопного состава урана и активности его раствора на содержание АФК в водной системе [5]. В ходе исследований было установлено, что радиационно-химические процессы, вызывающие генерацию ион-радикалов в водной среде, имеют кооперативный характер и связаны с электромагнитным возбуждением ион-кристаллических ассоциатов воды и их фазовой трансформацией, сопровождаемой образованием свободных радикалов.

Для изучения генерации АФК в водных растворах уранилов и разработки экспресс-контроля соединений урана в природных водах были проведены исследования по самоиндукции кислородных форм в одно- и многокомпонентных растворах металлов переменной валентности.

В работе [6] показано, что в ион-кристаллических ассоциатах воды, представляющих собой смешанное ион-радикальное состояние в двумерных структурах метастабильных льдов, перенос электронов осуществляется в сопряженных донорно-акцепторных цепочках с малыми потенциальными барьерами, которые регулируются синхронными протонными миграциями. В однородном по составу ассоциате перенос электронов происходит без изменения внутренней энергии, так как потенциальный барьер вследствие обмена протонами по сопряженным двумерным водородным связям оказывается промодулированным ими. При этом реализуются сверхтекучие состояния не только электронов (электронный конденсат), но и протонов (атомный конденсат), поддерживающие спаренное состояние в силу обменных процессов с термостатом (внешней средой). Подчеркнем, что основным условием сверхтекучей конденсации частиц в связанных состояниях воды является гигантский электрический потенциал двумерной границы раздела фаз, направленный ортогонально плоскости сопряженной структуры и достигающей 10^7 В/см.

Данные представления могут быть распространены на ионные формы вещества в воде, так как диссоциированные состояния растворенного в воде вещества существуют на ассоциатах воды, замещая в них активные центры (протоны и гидроксилы) наполовину: 50 % гидроксильных ион-радикалов замещаются соответствующими ион-радикалами аниона и 50 % протоний ион-радикалов — ион-радикалами положительного знака полярности. Это означает, что принятую в настоящее время символическую запись для ионов в водных средах необходимо представить в новом виде:

старая запись — $\text{Na}^+; \text{Fe}^{+2} \dots \text{SO}_4^{-2}$ и т. п.;

новая запись — $\text{Na}^{+(*)}; \text{Fe}^{++(*)} \dots \text{SO}_4^{-(*)}$ и т. п.

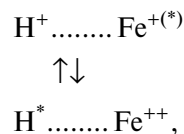
Звездочка в круглых скобках соотносит свое действие на один заряд перед ней, что следует рассматривать как попеременное существова-

ние окисленной и восстановленной форм иона (половина времени — одна форма, половина — другая):



Na^* и Fe^{+*} (по аналогии с H^* в составе $\text{H}^{+(*)}$) являются связанными радикалами в атомарной (натрий) и ионной (железо) формах. Необходимо учитывать, что ион-радикал существует только на фазе двумерных аллотропных льдов. По этой причине изменения в ионных формах соединений, как и иные формы проявления неустойчивостей ионных форм, следует рассматривать как фазовые превращения в истинной кристаллической структуре вещества. Исчезновение кристаллической фазы должно соотноситься с устранением условий существования стабильных ионов, т. е. превращением ионной (по устоявшейся терминологии) формы в стабильное нейтральное молекулярное состояние.

В привычных представлениях радикал Na^* воспринимается как незаряженный (нулевой валентности) атом. Однако данный атом находится во внешних условиях, сильно отличных от нормальных условий при отсутствии электрического потенциала, и потому состояние с нулевой валентностью оказывается метастабильным. Стабильным соединением натрия мог бы быть его ион Na^+ , но он локализован в кластере несферической формы и имеет возможность взаимодействия с туннелирующим вдоль цепей сопряжения электроном в составе протоний ион-радикала:



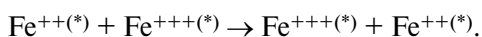
что создает состояние «свипирующей» потенциальной ямы.

Как следует из приведенного соотношения, электронный обмен в примесных ион-радикалах осуществляется не от атома к атому примеси, а реализуется через протоний ион-радикал или гидроксильный ион-радикал. Именно этим обстоятельством могут быть объяснены практически эквивалентные числа переноса катионов и водорода, анионов и кислорода в растворах электролитов [7].

Флуктуирующая валентность ионов впервые обнаружена на фосфородиэфирных мостиках в нуклеотидах (механизм flip-flop). Существование распределенных атомов с различной конфигурацией валентных электронов, между которыми происходит быстрый (с частотой 10^{14} с^{-1}) обмен в результате непрерывного изменения на единицу числа электронов в $4f$ -оболочке, также проявляется в кристаллических решетках с редкоземельными соединениями [8].

Ион-радикалы в таких сопряженных структурах не образуют новых связей, а процессы переноса электронов и миграции протонов бездиссипативны. Однако в ходе обменных процессов с энергонасыщенной (по отношению энергий перехода частиц в сверхтекучее состояние) внешней средой связанные состояния частиц могут изменять свою внутреннюю энергию, что в конечном счете проявляется в виде накопления в среде жидкости продуктов трансформации вещества — ион-радикалов, свободных радикалов и молекулярных состояний, а также электромагнитной эмиссии нетепловой природы и эмиссии квантов магнитной энергии электронными парами конденсата ($2e^-$).

Рассмотрим процесс обмена энергией на примере реакции самообмена в растворах



Отметим важное обстоятельство, которое необходимо учитывать при обсуждении механизма реакций самообмена, связанное с понятием об ион-кристаллических ассоциатах воды. Каждая ион-радикальная форма образует свой ассоциат, поэтому ион-радикалы железа с различной валентностью пространственно отделены друг от друга. При этом реакции самообмена протекают не в самих ассоциатах, а затрагивают значительное пространство между ними. И это обуславливает высокие энергетические барьеры в макроскопическом донорно-акцепторном комплексе, определяющие red/ox потенциал системы.

Для переноса электрона от донора $\text{Fe}^{++(*)}$ к акцептору $\text{Fe}^{+++(*)}$ необходимо, чтобы в среде ассоциатов произошли флуктуации макроорганизации, в результате которых возникнут соответствующие термодинамические условия для переноса заряда. Очевидно, что интенсивность флуктуаций параметра порядка в ассоциатах воз-

растает вблизи фазовых переходов. Такие флуктуационные неустойчивости могут возникать в виде особых температурных точек для ассоциатов воды, потенциометрических переходов в ионных формах, а также в концентрационных зависимостях ассоциатов примесей в воде.

Если фазовые превращения в ассоциатах воды, обусловленные критическими температурами и red/ox потенциалами переходов ионных форм соединений, могут быть определены по соответствующим диаграммам [9], то концентрационные фазовые переходы в ионных формах воды в настоящее время практически неизвестны. Исключение составляет работа Богачева [10], в которой впервые исследованы закономерности комплексообразования и ассоциации в концентрированных бинарных системах электролитов. Показано, что бинарные системы в определенных мольных пропорциях оказывают каталитическое действие. Это, по нашим представлениям, связано с увеличением флуктуаций параметра порядка при фазовой перестройке ассоциатов соответствующих типов.

Однако подобные концентрационные перестройки могут происходить и в сильно разбавленных водных и водно-органических растворах. Так, при исследовании электропроводности электролитов в малых концентрациях обнаружены переходы в ассоциатах смешанного состава при концентрациях $\sim 1 \text{ ppm}$. Эти переходы сопровождаются исчезновением ассоциатов одной макроорганизации и появлением ассоциатов другого строения, что проявляется в скачкообразном изменении спектра электропроводности электролита [11].

Известно [1], что содержание урана в водной среде связано с ее кислотностью и минеральным составом, при этом концентрация данного соединения в воде может варьироваться от сотых долей до сотен миллиграмм в литре. Кроме того, на наработку АФК ионами уранила оказывают влияние и анионы, входящие в состав соли урана, поскольку анионы являются поверхностно-активными соединениями для связанных состояний воды.

Первоначально были проведены исследования по генерации АФК в водных растворах соли металла постоянной валентности.

Для определения изменения концентрации пергидроксильного ион-радикала $\text{HO}_2^{-(*)}$ и ин-

тенсивности хемилюминесценции водного раствора соли постоянной валентности нами были исследованы растворы $MgSO_4$ концентрацией $1,54 \cdot 10^{-4}$; $3,02 \cdot 10^{-4}$; $4,53 \cdot 10^{-4}$; $6,04 \cdot 10^{-4}$; $7,56 \times 10^{-4}$ моль/л в течение суток. Данные сравнивались со значениями $C_{HO_2^{(*)}}$ и интенсивностью хемилюминесценции дистиллированной воды. В ходе исследований было установлено, что концентрация пергидроксильного ион-радикала $HO_2^{(*)}$ и интенсивность хемилюминесценции на протяжении всего эксперимента практически равны нулю и свидетельствуют об отсутствии генерации активных форм кислорода в водных растворах металлов постоянной валентности. В случае незначительных всплесков роста концентрации $HO_2^{(*)}$ в водных растворах $MgSO_4$ аналогичные изменения $C_{HO_2^{(*)}}$ наблюдались и в дистиллированной воде, что указывает на генерацию $HO_2^{(*)}$ -ион-радикалов за счет изменения геомагнитной активности Земли.

Таким образом, экспериментальное подтверждение отсутствия генерации активных форм кислорода в водных растворах металлов постоянной валентности свидетельствует о нехимических каналах генерации $HO_2^{(*)}$ -ион-радикалов в водных растворах металлов переменной валентности.

Известно [1], что наиболее стабильными солями уранила в водных растворах являются соли сильных кислот, а из них сульфат уранила UO_2SO_4 . Исходя из этого все дальнейшие исследования проводились с использованием сульфата уранила.

С целью изучения влияния концентрации урана на генерацию АФК в водной среде было исследовано влияние содержания уранил-иона на интенсивность и форму спектра ХЛ. Для этого растворы с разным содержанием урана ($7 \cdot 10^{-6}$ – $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л) подкислялись до $pH = 2,0$ для предотвращения гидролиза уранил-ионов. Растворы выдерживались в течение суток для стабилизации системы и затем анализировались хемилюминесцентным методом. Результаты исследований представлены на рис. 1. Как следует из зависимости, в данном интервале концентраций наибольшая величина интенсивности хемилюминесценции наблюдается при $3,02 \cdot 10^{-5}$ и $5,29 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что обусловлено резонансной передачей энергии ассоциированного комплекса «сульфат уранила — вода». Эти данные коррелируются с результатами исследований работы [12], где в спектре оптического поглощения UO_2^{2+} в 1 М $HClO_4$ установлены электронные переходы в атоме урана как f -элемента VI группы периодической системы. На наш взгляд, переход одной ионной формы урана в другую осуществляется через фазовый переход в ион-кристаллических ассоциатах воды (перестройка структуры), связанных с ионами урана. В момент фазового перехода происходит возбуждение электронной структуры ассоциата с образованием сольватных электронов, синтезирующих АФК.

Таким образом, при исследовании генерации АФК в однокомпонентных растворах соединений урана как металла переменной валентности

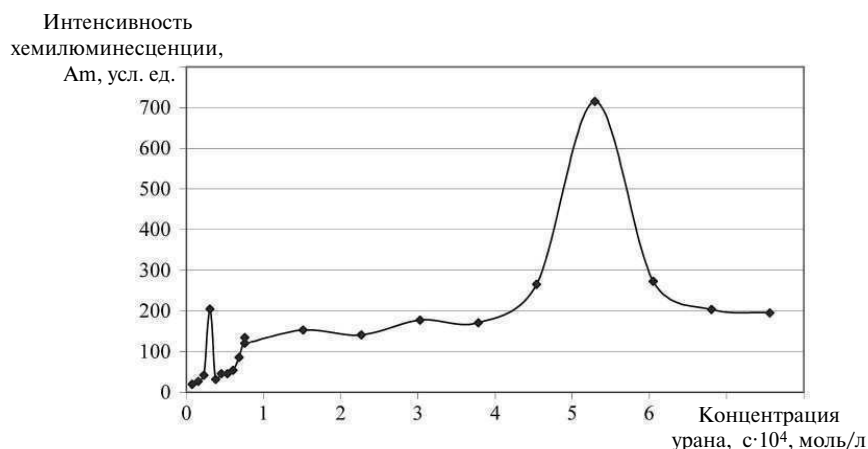


Рис. 1. Зависимость интенсивности хемилюминесценции от концентрации сульфата уранила в воде при $pH = 2,0$

установлено, что с изменением параметров системы (концентрация pH) в момент перехода одной ионной формы металла в другую происходит резкое увеличение концентрации $\text{HO}_2^{(*)}$ -ион-радикалов и интенсивности хемилюминесценции. Это свидетельствует о фазовом переходе при критических значениях ред/ок потенциала среды. Данное свойство можно использовать при разработке методики экспресс-контроля соединений урана в природных водах. Поэтому дальнейшие наши исследования были направлены на изучение самоиндукции АФК в многокомпонентных водных растворах металлов переменной валентности.

Известно [2], что из металлов переменной валентности в природных водах чаще всего встречаются железо, медь, хром. Их содержание в водных системах намного превосходит содержание других элементов, способных генерировать активные кислородные формы. Однако наиболее часто из перечисленных металлов в значительных количествах встречается лишь железо, которое в случае идентификации соединений урана по генерации АФК может мешать его количественному определению. В связи с этим нами были исследованы двухкомпонентные водные растворы, содержащие уран и железо в разных соотношениях. При этом во всех исследованиях приготовление растворов осуществлялось строго по указанной выше методике.

В начале исследований было проведено изучение генерации пергидроксильного ион-радикала $\text{HO}_2^{(*)}$ в водном растворе, содержащем

ионы урана и железа в соотношении 1:100 в зависимости от водородного показателя. Анализ зависимости, представленной на рис. 2, показывает, что максимальная интенсивность хемилюминесценции наблюдается в интервале $pH = 2,0-4,0$. При этом на кривой прослеживаются четыре максимума — два явных (при pH равных 2,8 и 3,5) и два неявных (при $pH = 1,8; 4,1$). На наш взгляд, эти пики соответствуют фазовым переходам одной ионной формы металла переменной валентности в другую. Поскольку генерирующая способность АФК ионами железа в воде намного превышает уран, максимумы кривой при $pH = 2,8; 3,5$ можно отнести к переходам железа из одной ионной формы в другую, а при $pH = 1,8; 4,1$ — к переходам ионов урана. Более четко идентифицировать максимумы можно лишь после исследования зависимости генерации АФК в водных растворах сульфата железа и уранила от pH при их отдельном присутствии в растворе.

Из представленной на рис. 2 зависимости следует также, что максимальная интенсивность хемилюминесценции железа, как уже отмечено, наблюдается при $pH = 2,0-4,0$. Однако, при $pH = 3,0$ и выше происходит гидролиз уранил-ионов в водной среде, а при $pH < 2,0$ интенсивность ХЛ падает. Следовательно, дальнейшее изучение генерации АФК в водных растворах сульфата уранила можно исследовать только в интервале $pH = 2,0-3,0$.

Дальнейшие наши исследования были направлены на изучение ингибирующей способ-

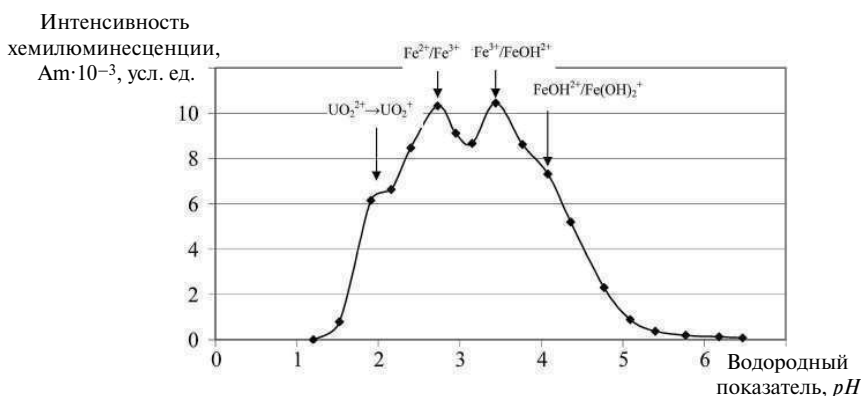


Рис. 2. Зависимость интенсивности хемилюминесценции водного раствора сульфата железа с концентрацией $8,06 \cdot 10^{-6}$ моль/л в присутствии сульфата уранила концентрации $7,56 \cdot 10^{-4}$ моль/л от водородного показателя

ности ионов урана по отношению к генерирующей способности АФК ионами железа в двухкомпонентных водных растворах при постоянной концентрации одного из металлов.

Так, изучение изменения интенсивности ХЛ при изменении содержания железа в бикомпонентной системе «железо — уран» ($C_U = \text{const}$) показало, что увеличение концентрации железа в растворе приводит к возрастанию интенсивности ХЛ (рис. 3). Однако изменение содержания урана в данной системе при постоянной концентрации железа (1,5 ПДК — максимальная концентрация железа в природных водах [2]) приводит к снижению содержания $\text{HO}_2^{-(*)}$ -ион-радикалов в водном растворе (рис. 4). Анализ данной зависимости показывает, что интенсивность ХЛ до концентрации урана $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л снижается, а при более высоком содержании ура-

на практически стабилизируется. Следовательно, при высоких концентрациях урана в воде генерирующая способность активных форм кислорода железом стабилизируется на более низком уровне. На наш взгляд, это связано прежде всего с тем, что при многократном превышении концентрации урана над концентрацией железа в воде происходит взаимное подавление активности электронных структур различных по составу ассоциатов и вследствие этого практически полностью подавляется генерация АФК и $\text{HO}_2^{-(*)}$ -ион-радикалов ионами железа. В свою очередь, уран как металл переменной валентности сам генерирует $\text{HO}_2^{-(*)}$ -ион-радикалы, что и наблюдается на рис. 4.

Таким образом, исследование ингибирующей способности процесса самоиндукции ион-радикалов в многокомпонентных водных средах

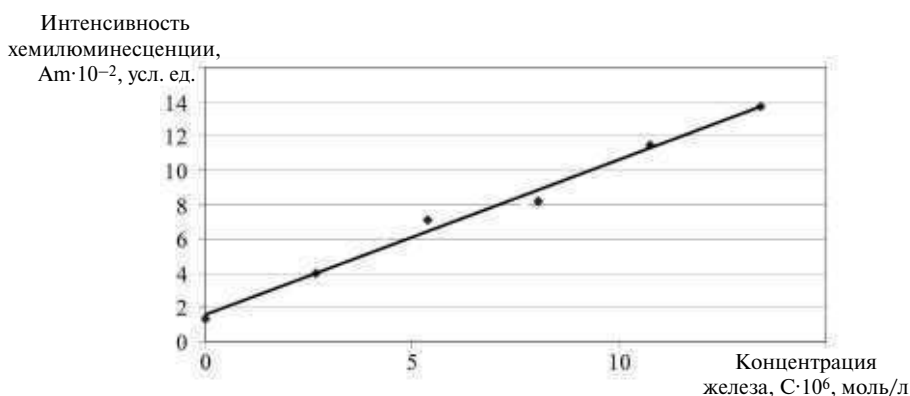


Рис. 3. Зависимость интенсивности хемилюминесценции водного раствора сульфата уранила с концентрацией $7,56 \cdot 10^{-4}$ моль/л в присутствии ионов железа различной концентрации при $pH = 3,50$

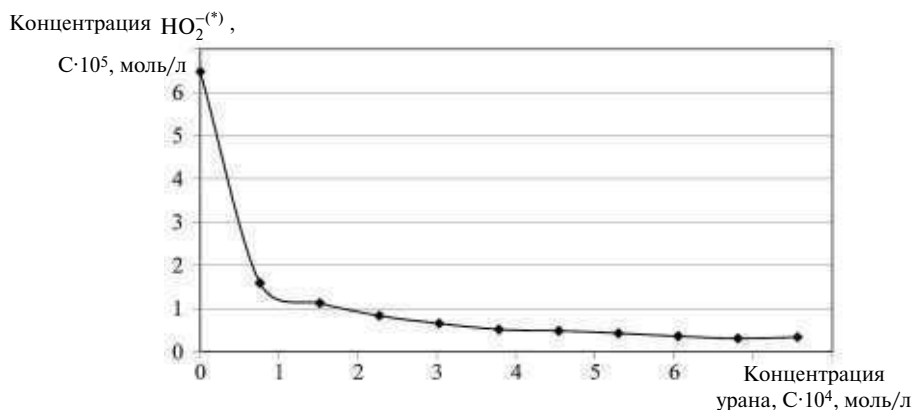


Рис. 4. Зависимость концентрации пергидроксильного ион-радикала $\text{HO}_2^{-(*)}$ от концентрации урана в воде в присутствии ионов железа с концентрацией $8,06 \cdot 10^{-6}$ моль/л

на примере системы «сульфат уранила — сульфат железа» показывает, что генерация АФК происходит эффективнее в однокомпонентных системах. В случае взаимного присутствия ионов металлов переменной валентности в растворе осуществляется подавление генерирующей способности одного иона другим, что свидетельствует о конкуренции электронных структур ассоциатов различного состава и возможности идентификации одного иона металла в присутствии другого по интенсивности подавления генерации АФК в растворе.

Согласно теоретическим положениям ион-кристаллической ассоциации между ассоциатами в воде протекают процессы обмена (туннелирование) связанных электронов. При преодолении связанными электронами туннельных барьеров образуются нормальные электроны, являющиеся источником активных форм кислорода и водорода в воде. Наиболее стабильным соединением из АФК в воде является пергидроксильный ион-радикал $\text{HO}_2^{-(*)}$.

Интенсивность процессов диссоциативного распада куперовских пар и, следовательно, образования $\text{HO}_2^{-(*)}$ связана с интенсивностью флуктуаций энтропии системы $\langle \Delta S \rangle$, которые максимальны в точках фазовых переходов различного рода [7].

Следовательно, появляется возможность обнаружения в воде фазовых неустойчивостей в макроорганизации ассоциатов по концентрации $\text{HO}_2^{-(*)}$ в воде, образующейся в результате преобразований сольватированного электрона. При этом подобные фазовые неустойчивости могут определяться критическими значениями температуры, водородным показателем (в ред/ок системах) и концентрацией примесных ионов в воде.

Для исследования фазовых неустойчивостей в растворах ионов металлов переменной валентности использовалась методика хемилюминесцентного определения $\text{HO}_2^{-(*)}$ в воде и водных растворах. Приготовленные растворы веществ с заданной концентрацией, pH и ионной силой помещались в пробирки одного диаметра и с одинаковым составом. Измерение концентрации $\text{HO}_2^{-(*)}$ в исследуемых растворах осуществлялось последовательно по трем—пяти сериям (для снижения влияния вариаций геомагнитного поля Земли).

Полученные зависимости (рис. 5) демонстрируют сложный, но устойчивый по величине pH или концентрации ионов в воде характер наработки (самоиндукции) $\text{HO}_2^{-(*)}$ в растворах солей металлов переменной валентности.

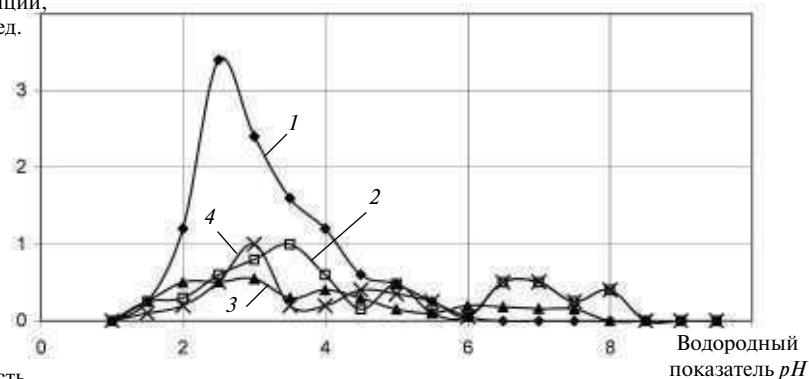
Изменения концентрации $\text{HO}_2^{-(*)}$ в растворе ионов $\text{UO}_2^{++(*)}$ характеризуются острой вершиной при $pH \approx 2,5$, что соответствует pH перехода $\text{UO}_2^{++(*)} \rightarrow \text{UO}_2^{+(*)}$ (потенциал перехода составляет +0,17 В). Аналогичная зависимость для $\text{Fe}^{+++(*)}$ имеет трехвершинное распределение при $pH = 3,0; 3,9; 4,9$. Данные пики, вероятно, соответствуют переходам $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$; $\text{Fe}^{+3}/\text{FeOH}^{+2}$; $\text{FeOH}^{+2}/\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ [9].

Наряду с зависимостью от водородного показателя среды в растворах (с одинаковым pH) имеют место резкие изменения наработки $\text{HO}_2^{-(*)}$. В растворе с переменной концентрацией соли урана в присутствии ионов железа постоянной концентрации отмечаются всплески самоиндукции перекиси водорода при следующих концентрациях: $2,5 \cdot 10^{-6}$; $4,6 \cdot 10^{-6}$; $7,8 \cdot 10^{-6}$; $9,6 \cdot 10^{-6}$; $1,14 \cdot 10^{-5}$; $5,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 6). При этом полученные значения критических концентраций в диапазоне 10^{-5} – 10^{-6} моль/л соотносятся как 1,84:1,69:1,23:1,19.

Исследование тонкой структуры концентрационной зависимости самоиндукции $\text{HO}_2^{-(*)}$ в диапазоне 10^{-5} – 10^{-6} моль/л (рис. 7) показывает, что при длительном выстаивании раствора в условиях изоляции от атмосферных газов тонкая структура не только сохраняется, но еще более усиливается.

Однако с увеличением концентрации $\text{HO}_2^{-(*)}$ происходит незначительный сдвиг кривой в сторону меньших концентраций соли урана. Подобный сдвиг точек концентрационных фазовых неустойчивостей не противоречит представлениям об ассоциатах, так как ассоциаты различных ионов существуют отдельно, о чем свидетельствуют данные по спектрам электропроводности электролитов [6]. Раздельное существование ассоциатов (в диапазоне концентраций ассоциатов фиксированного размера) предполагает их конкуренцию за свободную воду. В случае предельного насыщения ассоциатов свободной водой возникает концентрационная фазовая неустойчивость, в результате которой ассоциаты претерпевают изменения (деление, изменение состава и др.).

а) Интенсивность хемилюминесценции, $\text{Am} \cdot 10^{-2}$, усл. ед.



б) Интенсивность хемилюминесценции, $\text{Am} \cdot 10^{-3}$, усл. ед.

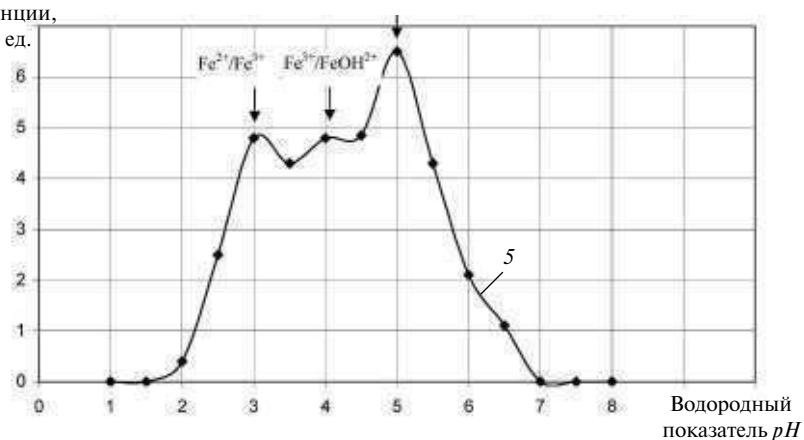


Рис. 5. Изменение равновесных значений концентрации $\text{HO}_2^{(*)}$ в водном растворе солей металлов переменной валентности в зависимости от значений водородного показателя среды: 1 — UO_2SO_4 ($C = 7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л); 2 — $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ($C = 1,92 \cdot 10^{-5}$ моль/л); 3 — CuSO_4 ($C = 7,56 \cdot 10^{-4}$ моль/л); 4 — дистиллированная вода; 5 — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($C = 8,06 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Концентрация $\text{HO}_2^{(*)}$, $C \cdot 10^5$, моль/л

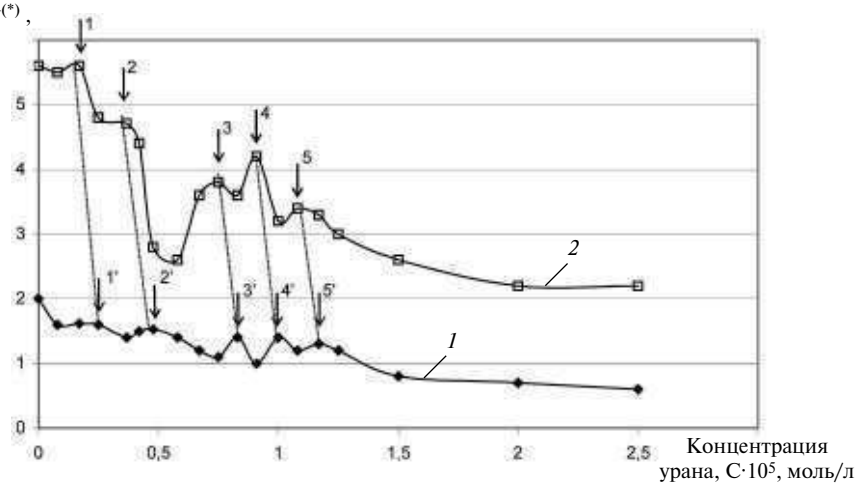


Рис. 6. Зависимость концентрации пергидроксильного ион-радикала $\text{HO}_2^{(*)}$ от концентрации урана в воде в присутствии ионов железа при $\text{pH} = 2,50$: 1 — раствор UO_2SO_4 в дистиллированной воде; 2 — раствор UO_2SO_4 в водопроводной воде; 1–5 — положение максимумов концентраций $\text{HO}_2^{(*)}$, соответствующих точкам концентрационных фазовых переходов

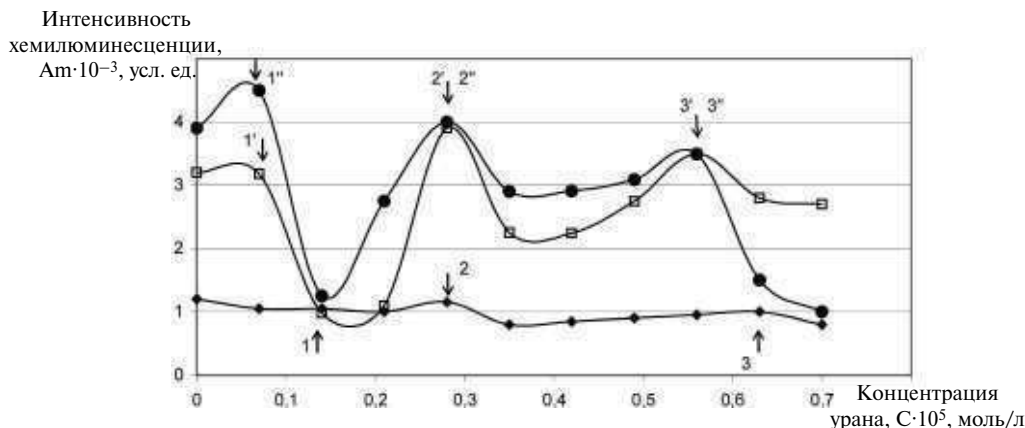


Рис. 7. Зависимость интенсивности хемилюминесценции водного раствора сульфата уранила в присутствии сульфата железа концентрацией $8,06 \cdot 10^{-6}$ моль/л при $pH = 2,50$
(—◆— через сутки; —□— через 30 суток; —●— через 80 суток)

Процесс перестройки ассоциатов сопровождается скачкообразным изменением в спектре электропроводности электролита. Полученные выше экспериментальные данные свидетельствуют также о том, что подобная фазовая неустойчивость проявляется и в самоиндукции $HO_2^{(*)}$.

Таким образом, экспериментальное подтверждение red/ox и концентрационных фазовых неустойчивостей в водных ассоциатах ионов

металлов переменной валентности, проявляющихся в форме самоиндукции АФК в растворе, свидетельствует о справедливости предложенного представления о механизме туннельного переноса электронов между ассоциатами различного состава. Это позволяет использовать полученные закономерности при установлении механизма самоиндукции $HO_2^{(*)}$ в средах с малой электролитической активностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекман, И.Н. Уран [Текст]: Учебное пособие / И.Н. Бекман.— М.: Изд-во МГУ, 2009.— 300 с.
2. Справочник помощника санитарного врача и помощника эпидемиолога [Текст] / Под ред. Д.П. Никитина, А.И. Заиченко.— М.: Медицина, 1990.— 512 с.
3. Гуменюк, В.И. Влияние естественных электромагнитных полей на генерацию активных форм кислорода в водных растворах уранилов [Текст] / В.И. Гуменюк, А.В. Куликович // Научно-технические ведомости СПбГПУ.— 2012. № 4 (159).— С. 210–220.
4. Куликович А.В. Образование активных форм кислорода в водных растворах солей урана при воздействии электромагнитных полей [Текст] / А.В. Куликович // Научно-технические ведомости СПбГПУ.— 2012. № 2-2(147).— С. 249–258.
5. Куликович, А.В. Кооперативный характер генерации перекисных соединений при радиолизе водных растворов уранилов [Текст] / А.В. Куликович В.И. Гуменюк, // Научно-технические ведомости СПбГПУ.— 2013. № 2 (171).— С. 248–260.
6. Вода — космическое явление [Текст] / Под ред. Ю.А. Рахманина, В.К. Кондратова / РАЕН.— М.: Изд-во РАЕН, 2002.— С. 427.
7. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия [Текст] / Л.И. Антропов.— М.: Высшая школа, 1975.— 576 с.
8. Вайнштейн, Э.Е. Явление флуктуирующей валентности атомов редкоземельных элементов в соединениях [Текст] / Э.Е. Вайнштейн, Ю.Б. Падерко, С.М. Блохин, Ф.А. Кузнецов // Научные открытия (сборник кратких описаний, 2000 г.).— Диплом № 147 на открытие / РАЕН.— М., 2000.— 48 с.
9. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Т. 3 [Текст].— М.: Мир, 1964.— 1004 с.
10. Богачев, Ю.С. Спектрально-структурные закономерности формирования водородных связей в концентрированных водных и органических системах [Текст]: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. / Ю.С. Богачев.— М., 1992.— 46 с.
11. Ло, Ш. Наноструктуры в очень разбавленных водных растворах [Текст] / Ш. Ло, В. Ли // Российский химический журнал.— 1999. Т. 43, № 5.— С. 40–48.
12. Химия актиноидов [Текст]: в трех томах. Т. 1 / Пер. с англ.; Под ред. Дж. Каца, Г. Сибборга, Л. Морса.— М.: Мир, 1991.— С. 525.

REFERENCES

1. **Bekman I.N.** Uran [Tekst]: Uchebnoe posobie.— Izd-vo M.: MGU, 2009.— 300 s. (rus.)
2. Spravochnik pomoshchnika sanitarnogo vracha i pomoshchnika epidemiologa [Tekst] / Pod red. D.P. Nikitina, A.I. Zaichenko. M.: Meditsina.— 1990.— 512 s. (rus.)
3. **Gumeniuk V.I., Kulinkovich A.V.** Vliianie estestvennykh elektromagnitnykh polei na generatsiiu aktivnykh form kisloroda v vodnykh rastvorakh uranilov [Tekst] // Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU.— 2012. № 4 (159).— S. 210–220. (rus.)
4. **Kulinkovich A.V.** Obrazovanie aktivnykh form kisloroda v vodnykh ras-tvorakh solei urana pri vozdeistvii elektromagnitnykh polei [Tekst] // Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU.— 2012. №2-2 (147).— S. 249–258. (rus.)
5. **Kulinkovich A.V., Gumeniuk V.I.** Kooperativnyi kharakter generatsii perekisnykh soedinenii pri radiolize vodnykh rastvorov uranilov [Tekst] // Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU.— 2013. № 2 (171).— S. 248–260. (rus.)
6. Voda — kosmicheskoe iavlenie [Tekst] / Pod red. Yu.A. Rakhmanina, V.K. Kondratova; RAEN.— M.: Izd-vo RAEN, 2002.— S. 427. (rus.)
7. **Antropov L.I.** Teoreticheskaya elektrokhemiya [Tekst].— M.: Vysshaia shkola, 1975.— 576 s. (rus.)
8. **Vainshtein E.E., Paderko Yu.B., Blokhin S.M., Kuznetsov F.A.** Yavlenie fluktuiruiushchei valentnosti atomov redkozemel'nykh elementov v soedineniiakh [Tekst].— Nauchnye otkrytiia (sbornik kratkikh opisaniy, 2000 g.). Diplom № 147 na otkrytie / RAEN.— M., 2000.— 48 s. (rus.)
9. Spravochnik khimika. Khimicheskoe ravnovesie i kinetika [Tekst].— T. 3.— M.: Mir, 1964.— 1004 s. (rus.)
10. **Bogachev Yu.S.** Spektral'no—strukturnye zakonomernosti formirovaniia vodorodnykh svyazei v kontsentrirovannykh vodnykh i organicheskikh sistemakh [Tekst]: Avtoref. dis. ... d-ra fiz.-mat. nauk / Yu.S. Bogachev.— M., 1992.— 46 s. (rus.)
11. **Lo Sh., Li V.** Nanostrukturnye v ochen' razbavlennykh vodnykh rastvorakh [Tekst] // Rossiiskii khimicheskii zhurnal.— 1999. T. 43, № 5.— S. 40–48. (rus.)
12. Khimiiia aktinoidov: V 3 t. T. 1 / Per. s angl.; Pod red. Dzh. Katsa, G. Sibbarga, L. Morssa.— M.: Mir, 1991.— S. 525. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГУМЕНИУК Василий Иванович — доктор технических наук профессор, заведующий кафедрой управления и защиты в чрезвычайных ситуациях Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: kaf-uzchs@mail.ru

КУЛИНКОВИЧ Алексей Викторович — докторант Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: geochem@mail.ru

AUTHORS

GUMENYUK Vasily I. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Polytechnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: kaf-uzchs@mail.ru

KULINKOVICH Alexey V. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Polytechnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: geochem@mail.ru