

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Харба Ахмеда Хамди Али на тему: «Определение стронция-90 по дочернему изотопу иттрий-90 в карбонатно-щелочных средах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.13. Радиохимия

Контроль уровня загрязнения окружающей среды техногенными радионуклидами и, в первую очередь, радиостронцием (^{90}Sr), к основным источникам которого в окружающей среде относятся ядерные взрывы и аварии на объектах использования ядерной энергии, является актуальной экологической задачей. Радиотоксичные свойства стронция вкупе с его химической схожестью с кальцием определяют его опасность для живых организмов.

Основной целью представленной диссертации является разработка нового экстракционного метода выделения ^{90}Y из карбонатно-щелочных растворов для последующего быстрого и экологически безопасного определения ^{90}Sr в образцах почвы по его дочернему радионуклиду ^{90}Y .

В основе предлагаемого метода лежит цепочка последовательных операций: спекание образца почвы со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 , последующее выщелачивание иттрия водой или карбонатным раствором из полученного спёка, экстракционное извлечение иттрия из карбонатно-щелочного раствора подходящим органическим экстрагентом и последующее радиометрическое определение ^{90}Sr по дочернему радионуклиду ^{90}Y .

Научная новизна данной работы заключается во впервые изученном процессе выделения ^{90}Y из щелочно-карбонатных сред методом жидкостной экстракции и использовании полученных данных для разработки радиометрической методики определения ^{90}Sr в почве.

Практическая значимость состоит в том, что предлагаемый метод определения ^{90}Sr в образце почвы позволяет избежать использования азотной кислоты (классическая схема экстракционного выделения иттрия), а общее время анализа проб значительно сокращается, так как не требует достижения радиоактивного равновесия в паре ^{90}Y – ^{90}Sr .

Представленная диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, в которой описаны использованные вещества, инструменты и методики, и трёх глав, где обсуждаются конкретные экспериментальные данные. Общий объем англоязычной версии диссертации составляет 107 страниц, русскоязычный перевод – 111 страниц. Диссертация содержит 41 рисунок, 22 таблицы и список литературы из 118 наименований.

Во введении четко сформулированы цели и задачи научной работы, а также ее научная новизна и практическая значимость. Описаны методология выполнения работы, положения, представленные на защиту, общая структура диссертации, а также перечислены основные публикации и апробация работы на Международных и Российских конференциях.

Литературный обзор включает базовые сведения о методах определения радиоизотопов ^{89}Sr и ^{90}Sr , а также подробное описание методов выделения стронция из природных и биологических объектов. В целом литературный обзор дает полную картину современного состояния аналитики радиоактивного стронция для мониторинга окружающей среды, позволяет выявить основные недостатки существующих способов определения ^{89}Sr и ^{90}Sr в почвах и сформулировать направление дальнейшего совершенствования метода определения ^{90}Sr в объектах окружающей среды по его дочернему изотопу ^{90}Y . Это направление связано с переводом дочернего изотопа ^{90}Y из почвы в карбонатно-щелочную среду с последующим экстракционным селективным извлечением иттрия из карбонатного раствора с использованием синергетных смесей на основе карбоната четвертичного аммония и гидроксилсодержащих ароматических лигандов.

В третьей главе описаны методики проведенных экспериментов, охарактеризованы все использованные в работе реагенты, и, в первую очередь, гидроксилсодержащие лиганды и основной экстрагент - карбонат метилтриоктиламмония (МТОАК), а также принятая аналитика иттрия в исследуемых системах.

Четвертая глава посвящена изучению поведения оксида иттрия при спекании с карбонатно-щелочными реагентами, в присутствии и в отсутствие оксида алюминия и кремнезема с последующим выщелачиванием

соответствующих продуктов спекания водой и растворами карбонатов натрия, калия и аммония. Необходимо отметить, что указанный в тексте диссертации кремнезем, представляет собой диоксид кремния, а не силикат натрия, обозначенный в таблицах 4.6-4.8. Рассчитаны значения растворимости и скорости растворения оксида иттрия в карбонатно-щелочных средах разного состава (Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Показано, что для спекания образцов почвы, содержащих Y_2O_3 , необходимо использовать эвтектическую смесь $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, что позволяет добиться полного извлечения иттрия в раствор для чистых образцов Y_2O_3 , и около 74% извлечения из образцов, спечённых при одновременном присутствии оксида иттрия, глинозема и силиката.

Пятая глава является основным разделом диссертации, в котором изложены полученные результаты по экстракционному извлечению иттрия из карбонатных растворов. Из 14 исследованных гидроксилсодержащих лигандов для извлечения иттрия из карбонатных сред удовлетворительной экстракционной способностью обладают только два – 8-гидроксихинолин (8ГХ) и 2,3-дигидрокси нафталин (2,3ДГН), на них и сфокусировано основное внимание в работе. Установлено, что иттрий эффективно экстрагируется растворами 8ГХ как в бутилацетате (BuAc), так и в 2-нитротолуоле. Но только в 2-нитротолуоле 8ГХ демонстрирует хорошее разделение Y/Sr , коэффициент разделения (SF) равен 30 при pH 13. 2,3ДГН, напротив, демонстрирует относительно низкие коэффициенты распределения (D_Y) по причине высокой растворимости лиганда в воде, (переход 2,3ДГН в раствор достигает 75% при pH 13,5). Более эффективная экстракция иттрия из карбонатной среды наблюдается синергетными смесями 2,3ДГН с МТОАК, который препятствует переходу лиганда в воду и способствует переносу в органическую фазу анионных комплексов иттрия. Оптимальными составами синергетных смесей для выделения иттрия являются составы при мольном соотношении 2,3ДГН:МТОАК = 2:3 и 8ГХ:МТОАК = 3:2 для смесей МТОАК с 2,3 ДГН и 8ГХ, соответственно. Показано, что экстракционная система 2,3ДГН-МТОАК обладает высокой устойчивостью (D_Y не меняется за 4 цикла экстракции - реэкстракции).

Наряду с практическими разработками по экстракционному извлечению иттрия и его отделению от стронция из карбонатных растворов, в пятой главе

представлены результаты по химии экстракции Y(III) из карбонатно-щелочных растворов как индивидуальными экстрагентами 8ГХ, 2,3ДГН, МТОАК, так и их смесями, которые проявляют синергетные свойства. Методом РСА установлена сэндвичеобразная структура сольвата иттрия с 2,3 ДГН (соотношение Y: лиганд (L)= 1:2-3), в которой иттрий расположен между слоями лиганда. Методом ESI-MS (-) в экстрактах иттрия с 2,3ДГН идентифицированы ди- и трисольваты состава: $[YL_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3-}$, $[YL_2(CO_3)(H_2O)_4]^{2-}$, $[YL_3(CO_3)(H_2O)_6]^{2-}$, $[YL_2(BuAc)_4(CO_3)(H_2O)_3]^{2-}$. 8ГХ образует с иттрием преимущественно пентасольваты состава: $[Y(8ГХ)_3(BuAc)_2(OH)_2CO_3]^{4-}$, $[Y(8ГХ)_5(BuAc)_2(H_2O)CO_3]^{4-}$, $[Y(8ГХ)_5(H_2O)CO_3]^{4-}$, $[Y(8ГХ)_5(BuAc)_3(H_2O)_2CO_3]^{3-}$. Для экстракции Y(III) из карбонатных растворов ТОМАК предложен анионообменный механизм экстракции с образованием в органической фазе анионных комплексов состава $(R_4N)_n[Y(CO_3)_m]$, где: R_4N – катион МТОА, $n=m-3$. Синергетную экстракцию иттрия смесями 2,3ДГН-ТОМАК и 8ГХ-ТОМАК автор связывает с образованием смешанных комплексных соединений, которые соответствуют комплексам состава $(R_4N)_6[YL_2(CO_3)_3]$ для 2,3ДГН и $(R_4N)_4[YL_3(CO_3)_2]$ для 8ГХ. В целом этот раздел вносит новые научные данные по составу экстрагируемых соединений иттрия из карбонатно-щелочных растворов, ранее не представленные в литературе. Химия экстракции иттрия из карбонатных растворов могла бы быть включена автором в научную новизну диссертационной работы.

Глава шесть посвящена разработке и демонстрации метода прямого быстрого определения ^{90}Sr в почве по его дочернему изотопу ^{90}Y после карбонатного выщелачивания и экстракционного отделения от ^{90}Sr . Автором проверены три системы для выделения иттрия из почвы, отличающиеся условиями спекания и выщелачивания. В первой системе проба почвы спекается с карбонатом натрия/калия, а иттрий выщелачивается водой. Во второй системе проба почвы спекается с карбонатом натрия/калия, а иттрий выщелачивается карбонатным раствором. В третьей системе проба почвы спекается без карбонатных добавок, а иттрий выщелачивается карбонатным раствором. Все три системы позволяют достаточно эффективно выделить ^{90}Y из почвы. Лучшие результаты по выщелачиванию иттрия из образцов почвы после спекания показал раствор, содержащий 1 моль/л карбоната калия и 0,3 моль/л лимонной кислоты.

Достиженные в шестой главе результаты однозначно свидетельствуют о разработке нового эффективного метода радиометрического определения ^{90}Sr по дочернему радионуклиду ^{90}Y .

Вместе с тем, следует отметить ряд замечаний, которые возникли при прочтении работы.

1. По литературным данным, приведенным в таблице 4.1, растворимость Y(III) в карбонатных растворах возрастает в ряду $\text{K}_2\text{CO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$, в то время как по данным, полученным автором, та же таблица 4.1, этот ряд имеет следующий вид: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3$. Чем вызвано такое различие?

2. Спекание оксида иттрия с гидроксидами и карбонатами щелочных металлов, согласно реакциям 4.1-4.5 приводит, по мнению автора, либо к образованию оксида иттрия, либо гидроксида иттрия. Однако не учитывается возможность протекания реакции между оксидом иттрия и оксидами щелочных металлов с образованием соединения MeYO_2 , где $\text{Me} - \text{Na, K}$, так называемых иттрата натрия или калия? Почему? Соединения РЗЭ такого типа описаны в работе «L. Stagia, P. Carlo Riccia, D. Chiriua, E. Napolitanob, St. Enzo. Structure Solution of NaYO_2 Compound Prepared by Soft Chemistry from X-Ray Diffraction Powder Data // Chemical Engineering Transactions 2014, Vol. 41. Pp. 409-414». Образование таких соединений изменяют химию растворения иттрия в карбонатно-щелочных средах.

3. В работе ошибочно назван силикат натрия, формула которого Na_2SiO_3 , а не NaSiO_3 , кремнеземом, формула SiO_2 . В природных почвах присутствует SiO_2 , а не силикат натрия. Как показано в главе 6, раздел 6.2, SiO_2 практически не оказывает негативного влияния на выщелачивание иттрия после спекания со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ при 500°C , в отличие от силиката натрия. В чем, по мнению автора, причина такого различия между этими двумя добавками на спекание и последующее выщелачивание иттрия карбонатными растворами?

4. В тексте на стр. 158 указаны концентрации: 0,001 М Y и 0,01 М 8ГХ. В табл. 5.2 эти же параметры составляют: 0,002 М Y и 0,02 М 8ГХ. Какие параметры правильные? Чем вызвано значительное увеличение $D_{\text{Y(III)}}$ при экстракции 8ГХ в 2-нитротолуоле по сравнению с бутилацетатом? Возможно ли образование комплекса Y(III) с 2-нитротолуолом?

5. В работе приведены анионные части сольватов 2,3ДГН и 8ГХ с Y(III), образующиеся при экстракции из карбонатно-щелочных растворов. Какие, по мнению автора, противоионы составляют катионную часть сольватов?
6. Для идентификации синергетной экстракции необходимо провести сравнение коэффициентов распределения целевого компонента смесью экстрагентов с суммой его коэффициентов распределения в растворы каждого индивидуального экстрагента, взятого в той же концентрации, что и в смеси, уравнение 2.1 на стр. 132. В данной работе такие сравнения не были сделаны для смесей 2,3ДГН и 8ГХ с ТОМАК. В то же время экстракция этими смесями была описана как синергетная. Какие основания послужили для заключения, что экстракция смесями 2,3ДГН и 8ГХ с ТОМАК является синергетной?
7. При реэкстракции растворами щавелевой кислоты иттрий выпадает в осадок оксалата иттрия, т.е. полностью переходит из органической фазы в твердую фазу. Такой процесс называется твердофазной реэкстракцией, которая, как правило, протекает практически на 100 %. Однако на рис. 5.19 степень реэкстракции растворами щавелевой кислоты показана от 1 до 3 %. Почему? Как был проведен расчет степени реэкстракции в этом случае, с учетом образования твердой фазы или без учета?
8. В главе 3 одностадийное время прокаливания исходных проб составляло 1 час. В главе 6 для определения иттрия в почве предложено проводить двухстадийное прокаливание – 1 час при 300°C и 5 часов при 550°C, что в сумме составляет 6 часов. Почему была выбрана такая схема прокаливания и не ухудшит ли это экспрессность анализа?
9. В табл. 6.1-6.6 показатели извлечения иттрия из почвы, обработанной по схемам, приведенным на рис. 6.4, 6.6 и 6.7, достигает не более 70 %. В табл. 6.7 для этих же условий величина извлечения иттрия составляет 94-95%. Каким образом были получены или рассчитаны такие высокие показатели?

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы.

Диссертация Харба Ахмеда Хамди Али на тему « Определение стронция-90 по дочернему изотопу иттрий-90 в карбонатно - щелочных средах», соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Харб Ахмед Хамди Али заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.13 «Радиохимия». Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

**Член диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор
заведующий кафедрой технологии редких
элементов и наноматериалов на их основе
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

Степанов С. И.

Подпись профессора Степанова С.И. удостоверяю:

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева



Калинина Н.К.