

Форма «Т». Титульный лист отчета о выполнении проекта

<p>Название проекта: Микросенсорные методы экспресс-скрининга новых экстрагентов для разделения близких по свойствам радионуклидов</p>	<p>Номер проекта: 20-13-00143</p>	
Код типа проекта: ОНК(2020)		
Отрасль знания: 03		
<p>Фамилия, имя, отчество (при наличии) руководителя проекта: Ермоленко Юрий Евгеньевич</p>	<p>Контактные телефон и e-mail руководителя проекта: +79312043332, yuri.ermolenko@gmail.com</p>	
<p>Полное и краткое название организации, через которую осуществляется финансирование проекта: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" СПбГУ, Санкт-Петербургский государственный университет</p>		
<p>Объем средств, фактически полученных от РНФ в 2021 г.: 6000 тыс. руб.</p>	<p>Год начала проекта: 2020</p>	<p>Год окончания проекта: 2022</p>
<p>Объем финансирования*, запрашиваемый на 2022 год: 6000 тыс. руб.</p> <p>* Не может превышать объем средств, указанный на соответствующий год в соглашении между Российской научным фондом, руководителем проекта и организацией о предоставлении гранта на проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований, дополнительных соглашениях к данному соглашению (далее – соглашение).</p>		
<p>Гарантирую, что при подготовке отчета не были нарушены авторские и иные права третьих лиц и/или имеется согласие правообладателей на представление в РНФ материалов и их использование РНФ для проведения экспертизы и для их обнародования.</p>		
<p>Подпись** руководителя проекта <u>/Ю.Е. Ермоленко/</u></p>	<p>Дата подачи отчета: 14.12.2021 г.</p>	
<p>Подпись** руководителя организации*** <u>/</u></p>		
<p>Печать (при наличии) организации</p>		

** Подписи должны быть расшифрованы.

*** Либо уполномоченного представителя, действующего на основании доверенности или распорядительного документа. В случае подписания формы уполномоченным представителем организации (в т.ч. – руководителем филиала) к печатному экземпляру отчета прилагается копия распорядительного документа или доверенности, заверенная печатью организации.

Отчет о выполнении проекта

№ 20-13-00143

«Микросенсорные методы экспресс-скрининга новых экстрагентов для разделения близких по свойствам радионуклидов»,
в 2021 году

Номер регистрации сведений о начинаемой научно-исследовательской работе в единой государственной информационной системе учета научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ гражданского назначения (rosrid.ru):

В соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 12 апреля 2013 г. № 327 «О единой государственной информационной системе учета научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ гражданского назначения».

AAAA-A20-120070490006-7

1.1. Заявленный в проекте план работы научного исследования на отчетный период

Формируется в соответствии с заявкой на участие в конкурсе.

Целью проекта является разработка экспресс-методов исследования новых экстракционных систем, предназначенных для выделения и разделения радионуклидов. Для этого планируется использовать микроячейки с потенциометрическим или оптическим контролем параметров органической и водной фаз. В результате выполнения проекта должна быть разработана микросенсорная система, позволяющая получать в одном эксперименте массив экстракционных данных с использованием минимальных (десятка мкл) объемов органической и водной фаз. Для упрощения и ускорения экстракционных исследований нужны методы определения содержания металлов и в водной, и в органической фазах, оперирующие минимальными объемами экстрагента. В качестве таких методов нами были выбраны и проверены три метода:

- потенциометрия,
- люминесцентная спектрометрия и
- масс-спектрометрия.

Были синтезированы и охарактеризованы халькогенидные стеклянные мембранны состава TlI-Ag2S-As2S3, потенциально пригодные для определения таллия, РЗЭ, молибдена, кобальта, свинца и других макрокомпонентов ВАО. Мембранны состава 20 мол. % TlI – 30 мол. % Ag2Se – 50 мол. % As2Se3 и 25% – 25% – 50% обладали лучшими параметрами электродной функции (57 - 58 мВ/pTl), и пределом обнаружения таллия - 3·10-6 М. Показано, что в сконструированной нами микроячейке с использованием таллий-селективного электрода можно определять таллий в интервале концентраций 10-4 – 0,1 М как в отсутствии, так и в присутствии высаливателей с концентрацией до 2 М по нитрату.

Высокочувствительные сенсоры для определения пероксида водорода – продукта радиолиза любых водных растворов – были получены методом синтезаnanoструктур золота на поверхности Si/SiO2 - электродов и направленного электрохимического синтеза нанодендритов. Для электродов, модифицированных с помощью синтеза nanoструктур с последующей обработкой реагентом Meerweина, а также для ультрамикроэлектродов, приготовленных методом направленного электрохимического синтеза, достигнуты низкие пределы обнаружения пероксида водорода 0.2 и 0.08 мкМ.

Разработанная спектрофлуориметрическая методика была использована для исследования системы: 10-6 М раствор нитрата таллия (I) в воде – 5·10-5 М раствор ДТБДЦ18К6, насыщенный таллием. Анализ спектров флуоресценции показал отсутствие перекрывания области возбуждения и излучения, что позволяет уверенно определять концентрацию таллия как в водной, так и в органической фазах. Это существенно уменьшает время эксперимента и погрешность измерения. Такие измерения можно проводить в ячейках специального планшета, входящего в комплект спектрофлуориметра LS-55, что позволит одновременно исследовать до 96 экстракционных систем.

Для измерения концентраций металлов методом ICP-MS непосредственно в органической фазе экстракта была разработана соответствующая методика, по которой были получены массивы данных по экстракции 15-ти металлов – компонентов ВАО растворами 2-х краун-эфиров в 2-х перспективных фторорганических растворителях. Сравнение данных полученных методом ICP-MS и радиометрически (для цезия-137) показало хорошее совпадение результатов, а погрешности при радиометрическом определении цезия превышают таковые для масс-спектрометрического определения. Это значит, что метод ICP-MS может быть использован для прямого определения концентрации металлов в органической и в водной фазах. Такая методика позволяет быстро получить достоверные данные о коэффициентах

распределения металлов.

Получение массива данных по экстракции металлов растворами краун-эфиров во фторорганических растворителях является необходимым условием для сравнения с данными, полученными в микросенсорных ячейках. В качестве модельных экстрагентов были выбраны краун-эфиры – нейтральные экстрагенты, используемые для выделения из ВАО радионуклидов цезия-137 и стронция-90. Использовали экстракционные системы на основе алкилированных краун-эфиров ДТБДБ18К6 и ДТБДЦГ18К6 с концентрацией 0,05 – 0,003 М в растворителях FN-1 (1,1,2,2,8,8,9,9-октафтор-4,6-диоксанон) и БК-1 (бис-тетрафторпропилкарбонат). Экстракцию проводили из модельных растворов, содержащих основные компоненты ВАО: Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Ce, Nd, Eu, Re, Tl, Pb, Bi с концентрациями от 1 до 10 мг/л, и кислотностью от 0,1 до 5 М HNO₃. Для расчёта коэффициентов распределения проводили измерения исходной, равновесной водной и насыщенной органической фазы. Пробы анализировались на масс-спектрометрах Agilent 7900 (ВСЕГЕИ – Санкт-Петербург) и Thermo Finnigan Element 2 (ИПТМ РАН – Черноголовка).

Анализ массива данных (более 600 ненулевых значений коэффициентов распределения), полученных при экстракции стабильных элементов краун-эфирами ДТБДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в растворителях FN-1 и БК-1, позволяет выделить три группы элементов:

- хорошо экстрагируемые – коэффициенты распределения от десятков до нескольких сотен (Ba, Sr, Cs, Pb, Tl),
- умеренно экстрагируемые – коэффициенты распределения от 0,1 до нескольких единиц (K, Rb, Ag, Ca, Re, Ru, Cu, Zn) и
- неэкстрагируемые - коэффициенты распределения много ниже 0,1 (Na, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Al).

Нитраты последней группы элементов могут быть использованы в качестве высаливателей для повышения коэффициентов распределения целевых компонентов.

Для хорошо и умеренно экстрагируемых элементов были получены зависимости коэффициентов распределения металлов от кислотности водной фазы и от концентрации экстрагента в органической фазе.

Для изучения кинетики экстракции таллия была разработана ячейка с потенциометрическим определением концентрации таллия. Конструкционные особенности позволили сделать её компактной, а также сократить необходимый объём изучаемого экстрагента более чем в 10 раз по сравнению с классической ячейкой Льюиса. С помощью этой ячейки была изучена кинетика экстракции таллия (0,05 М нитрата таллия) в присутствии 1 М нитрата натрия в качестве высаливателя в 0,05 моль/л раствор ди-третбутил-дициклогексил-18-краун-6 в 1,2-дихлорэтане. По результатам эксперимента была рассчитана константа скорости межфазного переноса таллия, равная 0,069 л/мин*моль, что близко к скоростям переноса катионов в экстракционных системах на основе краун-эфиров.

Сравнение экстракционных характеристик экстрагента в условиях классической жидкостной экстракции америция и европия (40% ФОР в додекане) и сорбции из водной фазы пористой мембраной, пропитанной экстрагентом (40% ФОР в дивинилбензол-стирольной матрице), показывает, что экстрагент ведет себя в этих системах практически идентично. Схожий характер имеют зависимости сорбции и экстракции металлов из растворов азотной кислоты и из азотнокислых сред в присутствии высаливателя. Во всех проверенных условиях эффективность сорбции на мемbrane была немного выше эффективности жидкостной экстракции, что может быть связано с различиями в концентрации и коэффициентах активности ФОР в органическом растворе и в матрице мембранны. Таким образом, исследование новых экстрагентов в форме импрегнированной мембранны позволит объективно оценивать их экстракционную способность в процессах классической жидкостной экстракции.

С учетом данных, полученных за первый год работ по проекту РНФ были уточнены план работ на 2021 год:

1. Разработка конструкции и создание опытного образца микроячейки со спектрометрическим контролем состава органической фазы.
2. Отработка методик измерения отклика от микроячейки со спектрометрическим контролем и сравнение результатов с полученными классическими методами.
3. Использование микроячейки со спектрометрическим контролем для исследования экстракционной способности краун-эфиров и других полифункциональных экстрагентов по отношению к целевым катионам.
4. Исследование кинетики экстракции одно- и двузарядных катионов краун-эфирами в микроячейке со спектрометрическим контролем и сравнение экспериментальных данных с результатами, полученными в ячейке Льюиса

Результаты исследований планируется представить на Международной и двух российских конференциях.

1.2. Заявленные научные результаты на конец отчетного периода

1. Разработана конструкция и создан опытный образец микроячейки со спектрометрическим контролем состава органической фазы.
2. Выбраны оптимальные методы проведения экстракции и спектрометрических измерений в микроячейке на модельных системах и процедуры обработки экспериментальных данных.
3. Получен массив данных по экстракции одно- и двузарядных катионов краун-эфирами и другими полифункциональными экстрагентами в микроячейке со спектрометрическим контролем. Проведено сравнение полученных экспериментальных данных с ранее полученными классическим методом экстракционными данными.
4. Определены константы скорости экстракции металлов краун-эфирами и другими полифункциональными экстрагентами с использованием микроячейки со спектрометрическим контролем. Проведено сравнение полученных экспериментальных данных с данными, полученными в ячейке Льюиса.

Полученные научные результаты будут изложены в:

- 3 докладах на российских и международных конференциях.
- 3 статьи в журналах, реферируемых МБД (Scopus).

1.3. Сведения о фактическом выполнении годового плана работы

(фактически проделанная работа, до 10 стр.)

Настоящий проект направлен на решение прикладной научной проблемы, связанной с созданием новых высокоселективных экстракционных систем для разделения близких по свойствам радионуклидов. Экономически эффективные и экологически безопасные процессы разделения близких по свойствам веществ являются ключевым элементом современных наукоемких технологий, прежде всего в атомной промышленности. Разрабатываемый нами метод позволяет существенно ускорить и упростить разработку и проверку новых высокоселективных экстрагентов. Основой метода является создание и использование микросенсорной системы как с потенциометрическим, так и с инфракрасным методом экспресс-детектирования для определения эффективности широкого круга новых экстрагентов по отношению к ряду радионуклидов, таких как цезий, стронций, европий, а также продуктов деления и некоторых нуклидов, представляющих ценность в атомной промышленности.

В рамках научной проблемы по созданию новых высокоселективных экстракционных систем для разделения близких по свойствам радионуклидов можно сформулировать две задачи:

- а) разработка и создание микросенсорных систем, с помощью которых в рамках экспресс-скрининга можно проводить одновременное тестирование большого количества различных соединений, выступающих в качестве потенциальных экстрагентов целевых ионов в двух- и многокомпонентных растворах.
- б) получение массивов экспериментальных данных с использованием предложенных микросенсорных систем (ячейки с потенциометрической и оптической регистрацией), апробация на различных классах органических экстрагентов (краун-эфиры, диамиды дикарбоновых кислот, карбамоилфосфиноксиды, каликсарены, бинарные экстрагенты, новые органические соединения различных классов) с целью определения границ применимости разработанного метода.

- 1) Разработка конструкции и создание опытного образца микроячейки со спектрометрическим контролем состава органической фазы.

(Отчёт со всеми рисунками и таблицами представлен в виде приложенного файла).

На данном этапе проекта нами была разработана конструкция и создан опытный образец микроячейки для спектрометра IRAffinity-1 с ИК-контролем состава органической фазы на базе приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной рабочей поверхностью для однолучевого ИК-Фурье спектрометра (Рис.1,2) Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) – используемый нами метод анализа, позволяющий получить информацию о структуре и составе образца. Данный метод - один из самых распространенных методов анализа органических образцов при проведении спектроскопии в инфракрасной области с преобразованием Фурье (ИКФС). Причина востребованности метода НПВО в том, что он позволяет анализировать, в частности широкий класс органических экстрагентов без предварительной пробоподготовки.

В нашей работе мы использовали прибор фирмы Shimadzu IRAffinity-1, специально разработанный для решения широкого круга исследовательских и прикладных задач. Высокая чувствительность метода обеспечивается за счет керамического источника излучения высокой яркости и термостабилизированного детектора DLATGS.

ИК-Фурье спектрометр IRAffinity-1 имеет отношение сигнал / шум 30.000:1 и разрешение 0.5 см⁻¹. Спектральный диапазон 7800 ~ 350 см⁻¹.

Рис.1,2 Конструкция опытного образца микроячейки. Фото разработанной микроячейки с ИК-контролем состава органической фазы.

Изготовленный образец микроячейки для контроля состава органической фазы имел объем 0,4 мл. Ячейка представляла собой полипропиленовый цилиндр диаметром менее 5 мм, установленной с помощью уплотнителя из силиконовой резины на поверхности НПВО приставки ИК-Фурье спектрометра. Ячейка была строго позиционирована над алмазным кристаллом для максимально эффективного снятия спектров. Ячейка содержала два капилляра для ввода органической (нижний слой) и водной (верхний слой) фазы.

В отличии от используемой классической ячейки Льюиса, наша измерительная ячейка, для изучения процессов экстракции, имела рабочий объём в 120 раз меньше (0,4 мл – разработанная ячейка, 50 мл ячейка Льюиса).

Уменьшение размеров позволяет отказаться от перемешивания и сократить объёмы экстрагента, также в методе НПВО для получения спектра не нужно как-либо готовить или разбавлять образец. В отличие от измерения пропускания – другого широко используемого метода анализа – длина оптического пути не зависит от толщины образца.

Спектроскопия НПВО основана на внутреннем отражении, и длина оптического пути в образце зависит от глубины проникновения инфракрасного излучения. Неважно, имеет ли образец толщину 100 микрон или 100 миллиметров, – зарегистрированный инфракрасный спектр будет в целом таким же. Если с поверхностью нарушенного полного внутреннего отражения контактирует жидкость или суспензия, то будет зарегистрирован инфракрасный спектр жидкой части. Именно эта особенность делает спектроскопию нарушенного полного внутреннего отражения столь удобным средством для наблюдения химических реакций, в частности экстракционных равновесий.

Использование метода нарушенного полного внутреннего отражения с ИК-Фурье спектроскопией обеспечивает ряд преимуществ. Он позволяет получить информацию о ходе экстракционного процесса, степени превращения и кинетике.

Изготовленная ячейка была использована для экспресс-тестирования различных перспективных классов экстрагентов (краун-эфиры, триалкилfosфиноксиды, карбамоилфосфиноксиды) к группе ионов: цезий, стронций, европий, для изучения процессов экстракции в двухкомпонентных системах. В ходе тестирования были определены оптимальные параметры регистрации спектров. Для изученных экстракционных систем на основе краун-эфиров и фосфиноксидов ДБ21К7, ДТБДЦГ18К6, триамилфосфиноксид (ТАФО), селективных к цезию, стронцию, европию(III) соответственно, показана принципиальная возможность расчёта коэффициентов распределения элементов в зависимости от их начальной концентрации в водной фазе.

2) Отработка методик измерения отклика от микроячейки со спектрометрическим контролем и сравнение результатов с полученными классическими методами.

Нами была исследована возможность применения в качестве комплексообразователей макроциклических полизифиров – краун-эфиров различного строения, обладающих уникальной селективностью к радионуклидам, в том числе, к ионам стронция-90 и цезия-137, с достаточно широким спектром возможных разбавителей краун-эфиров для создания экстракционных смесей. Однако область практического применения краун-эфиров достаточно ограничена из-за низкой растворимости самих краун-эфиров, особенно – содержащих бензольные заместители, в органических разбавителях и высокой растворимости самих краун-эфиров и их комплексов с извлекаемыми катионами радионуклидов в водных растворах. Для повышения растворимости краун-эфиров в органических разбавителях и снижения их растворимости в водных растворах были использованы макроциклические соединения из группы краун-эфиров, имеющих ароматические фрагменты, содержащие алкильные заместители разветвленного строения и циклогексильные фрагменты, содержащие алкильные заместители разветвленного строения.

В нашей работе в качестве экстрагентов мы использовали циклические полизифиры и фосфиноксиды, а также ряд растворителей (Таб.1,2).

Таблица 1. Используемые экстрагенты.

На данном этапе исследований были выполнены следующие группы экспериментов:

- а) по поиску новых, перспективных экстракционных систем для выделения цезия и стронция из ВАО.
- б) изучение экстракционных процессов в микроячейке с использованием оптических методов контроля, в частности НПВО ИК-Фурье спектроскопии.

Изучение экстракционных процессов в микроячейке с использованием НПВО ИК-Фурье спектроскопии. Выбор растворителя имеет большое значение при снятии ИК-спектров, т.к. для последующей оценки экстракционной способности комплексонов и определения количественных характеристик необходимо выбрать оптимальное сочетание полос на спектре избегая области перекрывания комплекса экстрагента с металлом и растворителем. Несмотря на достаточно обширный выбор растворителей для экстракционных процессов выделения цезия и стронция,

все они обладают хорошо известными недостатками: горючность алифатических спиртов и парафинов, плохие гидродинамические характеристики спиртов-тегомеров и нестабильность состава смесевых растворителей за счет различной вымываемости компонентов, высокая цена и высокая вязкость ионных жидкостей.

Для первой серии экспериментов был выбран растворитель ВК-1 (бис(2,2,3,3-тетрафторпропил) карбонат в паре с экстрагентом ДБ21К7 (дibenzo-21-краун-7) для экстракции ионов цезия. Известно, что данный тип растворителей набирает популярность в практике радиохимического производства благодаря своим свойствам. Он однокомпонентный, негорючий, умеренно полярный фторированный растворитель, не образующий трудноудаляемых продуктов гидролиза и радиолиза.

Однако, наши эксперименты показали, что в данной системе невозможно различить полосы краун-эфира из-за его низкой концентрации и наложения области спектра растворителя из полос колебаний ν C-O-C (1250-1200 см⁻¹), по которым предполагалось проводить идентификацию.

Поэтому во второй серии экспериментов нами был выбран растворители который отвечал ряду требований: обладающий достаточной растворимостью к изучаемым классам экстрагентов, умеренно летучий, имеющий окно прозрачности в частотном диапазоне интересующих нас полос.

На рис.3,4 приведён спектр краун-эфира ДБ21К7 выбранном новом типе растворителя для экстракции цезия. На спектре чётко видна область прозрачности в диапазоне 1200-970 см⁻¹, что идеально подходит для идентификации краун-эфиров и образуемых ими комплексов по изменению положения и интенсивности колебательных полос.

Рис. 3,4. ИК спектры краун-эфира ДБ21К7 в растворителях ВК-1 и ДХЭ.

На рисунках 5,6 показано что первоначально выбранная концентрация краун-эфира в 0.05М находится близко к пределу чувствительности метода. Однако при увеличении концентрации в четыре раза уже может быть проведена качественная и полуколичественная оценка.

Рис. 5,6. ИК спектры краун-эфира ДБ21К7 в ДХЭ с концентрациями 0.05М и 0.2М.

На примере экстракционной системы ДБ21К7 – CsNO₃ показаны изменения в интенсивностях полос колебаний чистого краун-эфира и его комплекса с металлом с возможностью последующей количественной идентификации образующегося хелата (Рис. 7,8).

Таким образом на ИК-спектрах описанной выше системы при значениях концентраций краун-эфира 0.05М (данные концентрации используются на производстве в реальных условиях) возможно произвести только качественную оценку (коэффициенты распределения для цезия в зависимости от кислотности DCs = 1-5). Для последующих описаний пригодности метода была выбрана другая система ДТБДЦГ18К6 в ДХЭ, также было предложено увеличить концентрацию краун-эфира до 0.6М.

Рис. 7,8. ИК спектры краун-эфира ДБ21К7 0.05М в ДХЭ и краун-эфира ДБ21К7 0.05М насыщенного нитратом цезия.

Рис. 9,10. ИК спектры краун-эфира ДТБДЦГ18К6 0.6М в ДХЭ и краун-эфира ДТБДЦГ18К6 0.6М насыщенного нитратом стронция.

В предложенных условиях съёмки нагляднее видна разница между спектрами чистого краун-эфира и его комплекса с металлом (Рис. 9,10).

В дополнение к классическому варианту спектроскопического определения цезия при экстракции краун-эфирами в микроячейке, нами были проведены модифицированные измерения методом в тонком слое плёнки экстрагента нанесённого на алмазный кристалл НПВО приставки. В этом варианте также могут быть получены экспериментальные данные для качественной и количественной оценки экстракционной способности. В качестве примера можно привести спектры по экстракции европия триамилфосфиноксидом. На рисунках 11-12 при сравнении спектров плёнки чистого экстрагента и насыщенного нитратом европия, можно наблюдать смещение полосы валентных колебаний ν P=O 1151 см⁻¹ свободных молекул в длинноволновую область, ν P=O 1121 см⁻¹ координированные на европий. Также заметно возрастает интенсивность данной полосы в спектре комплекса и появляется интенсивная полоса колебаний нитрата NO₃- 1302 см⁻¹.

Рис. 11,12. ИК спектры плёнок триамилфосфиноксида и комплекса триамилфосфиноксида насыщенного нитратом европия (III).

Количественная калибровка спектров в зависимости от концентрации цезия в органической фазе была выполнена также с помощью потенциометрического определения по убыли концентрации цезия в водной фазе.

С этой целью был разработан новый тип потенциометрического сенсора на ион цезия на основе краун-эфира дibenzo-21-краун-7. Были изучены его аналитические характеристики: предел обнаружения, крутизна электродной функции,

селективность к ряду мешающих ионов, область рабочего диапазона pH растворов. Для создания цезий селективного сенсора были изготовлены плёночные пластифицированные мембранны на основе двух краун-эфиров: дibenzo-21-краун-7 (ДБ21К7) и ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6). В процессе изготовления мембран к навеске порошка поливинилхлорида (ПВХ) – 500 мг, добавляли пластификатор 2-нитрофенилоктиловый эфир – 1000 мг, 75 мг ДБ21К7, или 75 мг ДТБДЦГ18К6, и липофильный компонент – тетрафенилборат натрия – 75 мг. Полученную смесь растворяли в 3.0 - 3.5 мл тетрагидрофурана (ТГФ). После тщательного перемешивания и частичного испарения растворителя смесь компонентов выливали в чашку Петри и помещали в эксикатор на 20 - 24 часа. Полученная, таким образом плёнка имела толщину 200 - 250 мкм, из неё вырезали мембранны диаметром 12 мм и вклеивали с помощью ТГФ в торцы ПВХ-трубок. Таким образом, были получены две серии мембран с вышеуказанными краун-эфирами. Электрохимическая измерительная ячейка имела следующий вид (Рис. 13).

Рис. 13. Электрохимическая измерительная ячейка с сенсором на цезий.

Исследуемые растворы содержали концентрации 10-6 – 10-1 М CsNO₃, а также использовались смешанные растворы нитратов цезия и 0,1 М растворы нитратов натрия, калия, стронция и рубидия (0,01 М) для определения коэффициентов селективности цезиевого сенсора. Измерения потенциалов ячеек осуществлялись с помощью высокоомного иономера – милливольтметра (Mettler Toledo S20). Соли нитрата цезия имели квалификацию ХЧ, а нитраты натрия, калия, рубидия и стронция имели квалификацию ЧДА.

Тестируирование изготовленных сенсоров с плёночными мембранными на основе краун-эфиров ДБ21К7 и ДТБДЦГ18К6 проводили в измерительной ячейке объёмом 50 мл с хлорсеребряным электродом сравнения с 0,1 М раствором KCl. Первую серию измерений проводили в чистых растворах нитратов цезия. На рис. 14 и 15 показаны зависимости потенциалов ячеек от логарифма концентрации и активности ионов цезия. Из полученных данных видно, что мембранны на основе краун-эфира ДБ21К7 показывают очень хорошую чувствительность к ионам цезия (Рис. 14, кривые – 1,2), для мембран на основе ДТБДЦГ18К6 практически отсутствует зависимость потенциала электродной ячейки от концентрации ионов цезия (Рис. 14, кривые – 3,4). На рис. 15 показана электродная функция в координатах E–lg(aCs) для одного из сенсоров на цезий с мембраной на основе ДБ21К7, с крутизной близкой к теоретической в 58 мВ/pCs и пределом обнаружения 4·10-6 М.

Рис. 14. Зависимость потенциалов химических сенсоров с мембранными на основе краун-эфиров 1,2 – ДБ21К7 и 3,4 – ДТБДЦГ18К6 от логарифма концентрации ионов цезия.

Рис. 15. Зависимость потенциала химического сенсора с мембраной на основе краун-эфира ДБ21К7 от активности ионов цезия.

В последующей серии экспериментов нами были отобраны мембранны с лучшими характеристиками по отношению к иону цезия и измерена их селективность по отношению к ионам стронция, натрия, калия, рубидия. На рис. 16 и 17 показано изменение потенциалов ячейки в растворах с изменяющейся концентрацией цезия (10-6 – 10-1 моль/л) в присутствии постоянной концентрации ионов калия 10-1 моль/л и рубидия на уровне 10-2 моль/л.

Рис. 16. Определение коэффициента селективности сенсора на цезий по отношению к ионам калия в смешанных растворах.

Рис. 17. Определение коэффициента селективности сенсора на цезий по отношению к ионам рубидия в смешанных растворах.

На основе полученных данных были рассчитаны коэффициенты селективности для сенсора на цезий по отношению к ионам калия и рубидия (KC_s/K=2·10-3, KC_s/Rb=3·10-2). Были измерены также коэффициенты селективности для ионов натрия и стронция, они были меньше или равны KC_s/Na<10-3, KC_s/Sr≤10-4.

Рис.18. Зависимость потенциала электродной ячейки с мембраной на основе краун-эфира ДБ21К7 от pH раствора. Важным параметром влияющим, на применение химических сенсоров в аналитической практике является зависимость потенциалов цезий селективных мембран от pH измеряемых растворов. Наши опыты по изучению влияния pH на стабильность электродных потенциалов показали, что для мембран на основе краун-эфира ДБ21К7 в растворах с содержанием 10-1–10-3 моль/л CsNO₃ наиболее стабильной областью является область pH от 4.5 до 6.5 (рис. 18). В рамках настоящего проекта была также разработана сенсорная система для определения концентрации перекиси водорода для ряда экстракционных процессов в радиохимических технологиях. Создание новых электрохимических датчиков, которые могут определять один или несколько анализаторов, является важной задачей для развития применения миниатюрных аналитических систем и устройств. В этом исследовании мы разработали процесс синтеза и

модификацию золотых нанодендритных электродов для создания электрохимической системы для анализа пероксида водорода. Сенсорная система состояла из электрода сравнения и противоэлектрода, а также рабочего электрода. Электрохимическое восстановление оксида графена (ErGO) на тонкопленочных золотых и золотых нанодендритных рабочих электродах было использовано для достижения эффективного сенсорного интерфейса для адсорбции электрокаталитического сенсорного материала, Mn (III) мезотетра (N-метил-4) - пиридин порфириновый комплекс. Сенсорная система продемонстрировала предел обнаружения 0,3 мкМ H₂O₂ в присутствии кислорода. Для разработанного устройства было продемонстрировано определение перекиси водорода в образцах в диапазоне концентраций от 0,09 до 0,4 мкмоль с использованием электрохимической сенсорной системы, а также мониторинг динамики перекиси водорода в реальном времени. Результаты электрохимического определения хорошо согласуются с результатами анализа со спектрофотометрическим детектированием. Было показано, что этот метод может быть расширен для синтеза и интеграции мультисенсорных матриц в аналитические микросистемы и устройства для количественной оценки и мониторинга содержания перекиси водорода в технологических процессах в реальном времени.

3) Использование микроячейки со спектрометрическим контролем для исследования экстракционной способности краун-эфиров и других полифункциональных экстрагентов по отношению к целевым катионам.

В разработанной ячейке была исследована серия экстракционных систем с применением в качестве экстрагентов краун-эфиров и фосфиноксидов (ДТБДЦГ18К6, ДБ21К7, триамилфосфиноксид, карбамоилфосфиноксид) по отношению к стронцию, цезию и европию. На рисунке 19 показана серия спектров экстракции европия ТАФО в дихлорэтане, причём в качестве фона при измерениях был взят чистый дихлорэтан. Первый спектр записывали для чистой органической фазы. Все последующие снимались с равными временными промежутками сразу после начала контакта с водной фазой, насыщенной нитратом европия.

На общем спектре хорошо видно три области, на который можно разбить спектр: 3500-2500 см⁻¹, в которой обычно располагаются полосы, отвечающие колебаниям C-H групп; в области 2500-1600 см⁻¹ наблюдается большое количество шумов – это влияние атмосферного поглощения, и, наиболее интересная, т.н. «область отпечатков пальцев», 800-1500 см⁻¹.

Рис. 19. Серия спектров экстракции европия ТАФО в дихлорэтане.

Рассмотрим более подробно (Рис.20). Полосы, находящиеся в области 3000-2700 см⁻¹ слабо меняются в ходе экстракции, что закономерно – комплексообразование почти не затрагивает связи C-H:

Рис. 20. Экстракция европия ТАФО в дихлорэтане (область спектра 3000-2800 см⁻¹ рис. 19).

В области отпечатков пальцев хорошо заметно, что большинство полос увеличивают свою интенсивность в ходе экстракции. Это легко объясняется поляризующим действием катиона европия на молекулу лиганда.

Рис. 21. Экстракция европия ТАФО в дихлорэтане (область спектра 1500-1000 см⁻¹ рис. 19).

При более детальном анализе спектра видны характерные изменения в формах и интенсивностях полос (диапазоны), что характеризует динамику процесса экстракции.

В качестве следующего примера можно привести спектры для экстракционной системы ДТБДЦГ18К6 – Sr(NO₃)₂ – ДХЭ. Данный спектр был снят без вычета фона дихлорэтана, так как это позволяет получить меньшую ошибку измерений. В данном случае наблюдается аналогичная картина – почти не изменяющиеся полосы, отвечающие валентным колебаниям C-H группы, и увеличивающаяся интенсивность большинства полос экстрагента.

Рис. 22. Серия спектров экстракции стронция ДТБДЦГ18К6 в дихлорэтане.

Рис. 23. Экстракция стронция ДТБДЦГ18К6 в дихлорэтане. (область спектра 3200-2500 см⁻¹ рис. 22).

Рис. 24. Экстракция стронция ДТБДЦГ18К6 в дихлорэтане. (область спектра 1500-1200 см⁻¹ рис. 22).

Рис. 25. Экстракция стронция ДТБДЦГ18К6 в дихлорэтане. (область спектра 1200-975 см⁻¹ рис. 22).

На данном этапе работы принципиально важным моментом являлся поиск подходящих растворителей для разработки перспективных экстракционных систем для выделения цезия, стронция и европия.

Для количественной оценки экстракционной эффективности металлов и расчёта коэффициентов распределения (D) в зависимости от кислотности среды была проведена серия экспериментов.

Экстракция цезия проводилась растворами краун-эфиров ДТБДБ18К6 (L1) и ДБ21К7 (L3) в различных органических разбавителях, а экстракция стронция – раствором краун-эфира ДТБДЦГ18К6 (L2). Использовались следующие разбавители:

- нитробензол, так как он является одним из наиболее часто применяемых в исследованиях экстракционного поведения краун-эфиров,
- спирт-теломер n-3, поскольку он используется в российской технологии извлечения цезия и стронция из ВАО,
- нитроароматический фторированный растворитель F-3,
- бис(2,2,3,3-тетрафторпропил) карбонат BK-1,
- бис(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-метан FN-1,
- бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-метан FN-2.

(структурные формулы и полные названия экстрагентов и растворителей см. в Табл.1)

Активность проб, содержащих ^{137}Cs определялась при помощи сцинтилляционного гамма-спектрометра «DeskTopInSpektor 1270» на основе NaI-детектора $51 \times 51\text{мм}$ с колодцем, производства фирмы «Canberra» в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина».

Для оценки эффективности экстракции металла рассчитывались коэффициенты распределения (D):

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}},$$

[M]_{org} – концентрация металла в равновесной органической фазе;

[M]_{aq} – концентрация металла в равновесной водной фазе.

Растворители 4 - 6 ранее не применялись для краун-эфиров.

На Рис. 26-28 представлены зависимости значений коэффициентов распределения D цезия и стронция от концентрации азотной кислоты при экстракции растворами краун-эфиров в исследованных разбавителях.

Рис. 26,27. Зависимость коэффициентов распределения цезия от концентрации HNO₃. Органическая фаза – 0,05 моль/л краун-эфира в разбавителе (L3 малорастворим в BK-1).

Рис. 28. Зависимость коэффициентов распределения стронция от концентрации HNO₃. Органическая фаза – 0,05 моль/л краун-эфира L2 в разбавителе.

В результате проведённых экспериментов получен массив данных по экстракционной способности ряда краун-эфиров и фосфиноксидов (ДБ21К7, ДТБДБ18К6, ДТБДЦГ18К6, ТАФО) к цезию, стронцию и европию. Проведён поиск оптимальных пар экстрагент-разбавитель для вышеуказанных экстрагентов и ряда растворителей (краткие выводы и полученные результаты приведены в п.3 раздела о достигнутых конкретных научных результатах).

4) Исследование кинетики экстракции одно- и двузарядных катионов краун-эфирами в микроячейке со спектрометрическим контролем и сравнение экспериментальных данных с результатами, полученными в ячейке Льюиса.

Важной частью выполненных исследований экстракционных систем являлось изучение кинетических характеристик процесса. Они необходимы для понимания пригодности экстракционных систем в промышленности, поскольку слишком медленная экстракция может сделать неэффективной весь процесс разделения. С другой стороны, в некоторых системах разделение смеси на компоненты производится именно на основании скоростей массопереноса различных компонентов через границу раздела фаз.

ИК-спектры снимались на приборе IRAffinity-1 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной рабочей поверхностью. Микроячейка позиционировалась на монокристале алмаза и фиксировалась с помощью прижимного устройства, предусмотренного в НПВО приставке. Измерения проводились при 25°C. Хроматографическим шприцом на 50 мкл в микроячейку вносилась органическая фаза, содержащая экстрагент, после чего производилась запись спектра. Затем, поверх органической фазы добавляли эквивалентный объём водной фазы, содержащий нитрат экстрагируемого металла. В момент добавления водной фазы начиналась запись серии спектров.

В первый момент времени спектры снимались с наибольшей возможной частотой, затем в ходе процесса скорость экстракции замедлялась, и измерения проводились через большие промежутки времени. Изменения в составе экстрагента при его насыщении катионом металла фиксировались по изменению полос в выбранных участках спектра поглощения.

Разработанный нами метод позволяет проводить кинетические исследования экстракционных процессов, используя минимальные объёмы контактирующих фаз.

Для экстракционной системы триамилфосфиноксид – нитрат европия – дихлорэтан был получен набор спектров (Рис. 29).

Детально рассмотрена область спектра 1200-1080 см⁻¹ содержащая полосу νР=О – 1152 см⁻¹ свободных молекул триамилфосфиноксида, интенсивность которой падает с увеличением времени контакта фаз. Также с началом экстракции в данной области появляется полоса νР=О – 1123 см⁻¹ отвечающая за колебания ассоциатов триамилфосфиноксида с ионом Eu³⁺ (Рис. 30). Исходя из резкого увеличения интенсивности данной полосы можно судить о высокой скорости протекания процесса экстракции и комплексообразования в данной системе.

Рис. 29. Серия ИК-спектров экстракции Eu(NO₃)₃ триамилфосфиноксидом.

Рис. 30. Изменения полос валентных колебаний νР=О для серии ИК-спектров экстракции Eu(NO₃)₃ триамилфосфиноксидом (часть спектра из Рис. 29).

Аналогичные эксперименты были проведены для системы ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6 – нитрат стронция – дихлорэтан (Рис. 31). Детально рассмотрена область спектра 1200-920 см⁻¹ содержащая полосу со сложным контуром, имеющую в своём составе группу из 4-5 полос с разным вкладом. Данная группа полос претерпевает наибольшие изменения в ходе экстракции и соответствует фрагмента C-O-C кольца макроцикла (Рис. 32). Детальная интерпретация и расчёт изменения вкладов каждой составляющей в контур сложной полосы будет произведён в дальнейших экспериментах.

Рис. 31. Серия ИК-спектров экстракции Sr(NO₃)₂ краун-эфиром ДТБДЦГ18К6.

Рис. 32. Изменения контура сложной полосы валентных колебаний νС-О-О для серии ИК-спектров экстракции Sr(NO₃)₂ краун-эфиром ДТБДЦГ18К6.

Обсуждение полученных экспериментальных результатов по изучению кинетики исследованных экстракционных систем на основе краун-эфиров и фосфиноксидов приведено в пункте 4 раздела о достигнутых конкретных научных результатах настоящего отчёта.

Все планируемые на год работы выполнены полностью:

да

1.4. Сведения о достигнутых конкретных научных результатах в отчетном году

(до 5 стр.)

1) Разработана конструкция и создан опытный образец микроячейки со спектрометрическим контролем состава органической фазы.
(Отчёт со всеми рисунками и таблицами представлен в виде приложенного файла).

В соответствии с планами второго этапа проекта нами была разработана конструкция и созданы опытные образцы микроячеек для экспресс-скрининга новых экстракционных систем с ИК-контролем состава органической фазы на базе приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для однолучевого ИК-Фурье спектрометра (Рис.1,2 п.1 раздела о фактическом выполнении годового плана).

Образец микроячейки для контроля состава органической фазы имел объём 0,4 мл. Ячейка представляла собой цилиндр из полимерного материала диаметром менее 5 мм, установленной с помощью уплотнителя из силиконовой резины на поверхности НПВО приставки ИК-Фурье спектрометра. Измерительная ячейка была позиционирована над алмазным кристаллом для максимально эффективного снятия спектров. Ячейка содержала два капилляра для ввода органической (нижний слой) и водной (верхний слой) фазы.

По сравнению с ячейкой Льюиса, наша измерительная ячейка, для изучения процессов экстракции, имела рабочий объём в 120 раз меньше (0.4 мл – разработанная ячейка, 50 мл ячейка Льюиса). Уменьшение размеров позволяет отказаться от перемешивания и сократить объёмы экстрагента.

Разработанная микроячейка была использована для экспресс-тестирования различных перспективных классов экстрагентов (краун-эфиры, триалкилфосфиноксиды, карбамоилфосфиноксиды) к группе ионов: цезий, стронций, европий, для изучения процессов экстракции в двухкомпонентных системах. При тестировании были определены оптимальные параметры съёмки спектров. Для изученных экстракционных систем на основе краун-эфиров и фосфиноксидов ДТБДБ18К6, ДТБДЦГ18К6, ТАРО, селективных к Cs, Sr, Eu соответственно, показана возможность расчёта коэффициентов распределения элементов в зависимости от их начальной концентрации в водной фазе по

интенсивности и положению полос колебаний ИК-спектров.

2) Выбраны оптимальные методы проведения экстракции и спектрометрических измерений в микроячейке на модельных системах и процедуры обработки экспериментальных данных.

При оптимизации методов измерения ИК-спектров было показано что выбор растворителя имеет принципиально важное значение, т.к. для изучения процесса комплексообразования краун-эфиров ДБ21К7, ДТБДЦГ18К6 и фосфиноксидов следует рассматривать наиболее интенсивные изменения колебаний, относящихся к координирующему фрагментам молекул, С-О-С для краун-эфиров и Р=О для фосфиноксидов. Данные области спектра должны быть свободны от колебаний самого растворителя. Установлено что для выбранных новых типов растворителей FN-1 и ВК-1, при экстракции цезия и стронция на спектрах в используемом концентрационном диапазоне 0.05-0.2М невозможно однозначно определить полосы, принадлежащие экстрагентам. В связи с этим во всех последующих экспериментах растворитель был заменён на дихлорэтан (ДХЭ). В аналогичных системах с ДХЭ чётко видна область прозрачности в диапазоне 970-1200 см⁻¹, что идеально подходит для идентификации краун-эфиров и образуемых ими комплексов по изменению положения и интенсивности колебательных полос.

Был разработан, в дополнение к классическому варианту спектроскопического определения цезия при экстракции краун-эфирами в микроячейке, метод измерения в тонком слое плёнки экстрагента нанесённого на алмазный кристалл приставки нарушенного полоного внутреннего отражения. В это варианте также были получены экспериментальные данные для возможности качественной оценки экстракционной способности.

Для потенциометрического контроля содержания ионов цезия в водной фазе был разработан новый тип сенсора на ион цезия на основе краун-эфира дibenzo-21-краун-7. Были изучены его аналитические характеристики: предел обнаружения, крутизна электродной функции, селективность к ряду мешающих ионов, область рабочего диапазона pH растворов. Для создания цезий селективного сенсора были изготовлены плёночные пластифицированные мембранны на основе двух краун-эфиров: дibenzo-21-краун-7 (ДБ21К7) и ди-трет-бутилдицилогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6). Было установлено, что мембранны на основе краун-эфира ДБ21К7 показывают очень хорошую чувствительность к ионам цезия (Рис.14, кривые – 1,2), для мембранны на основе ДТБДЦГ18К6 практически отсутствует зависимость потенциала электродной ячейки от концентрации ионов цезия (Рис.14, кривые – 3,4). На рис.15 показана электродная функция в координатах E – lg(aCs) для одного их сенсоров на цезий с мембранны на основе ДБ21К7, с крутизной близкой к теоретической в 58 мВ/pCs и пределом обнаружения 4·10⁻⁶ М.

На основе полученных данных были рассчитаны коэффициенты селективности для сенсора на цезий по отношению к ионам калия и рубидия ($K_{Cs}/K = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_{Cs}/Rb = 3 \cdot 10^{-2}$). Были измерены также коэффициенты селективности для ионов натрия и стронция, они были меньше или равны $K_{Cs}/Na < 10^{-3}$, $K_{Cs}/Sr \leq 10^{-4}$.

Важным параметром влияющим, на применение химических сенсоров в аналитической практике является зависимость потенциалов цезий селективных мембранны от pH измеряемых растворов. Наши опыты по изучению влияния pH на стабильность электродных потенциалов показали, что для мембранны на основе краун-эфира ДБ21К7 в растворах с содержанием 10·1·10⁻³ моль/л CsNO₃ наиболее стабильной областью является область pH от 4.5 до 6.5 (рис. 18). В рамках настоящего проекта была также разработана сенсорная система для определения концентрации перекиси водорода для ряда экстракционных процессов в радиохимических технологиях. В этом исследовании мы разработали процесс синтеза и модификацию золотых нанодендритных электродов для создания электрохимической системы для анализа пероксида водорода.

В настоящем проекте были получены также важные результаты по кинетике процессов экстракции как потенциометрическим, так и спектроскопическим методом. Эксперименты были выполнены для систем ДТБДЦГ18К6 – ДХЭ – Sr(NO₃)₂, ДБ21К7 – ДХЭ – CsNO₃, ТАФО – ДХЭ – Eu(NO₃)₃, ДТБДЦГ18К6 – ДХЭ – TlNO₃. Основные результаты представлены в пункте 4 настоящего отчёта.

3) Получен массив данных по экстракции одно- и двузарядных катионов краун-эфирами и другими полифункциональными экстрагентами в микроячейке со спектрометрическим контролем. Проведено сравнение полученных экспериментальных данных с ранее полученными классическим методом экстракционными данными.

Получен массив данных по экстракционной способности ряда краун-эфиров и фосфиноксидов (ДБ21К7, ДТБДБ18К6, ДТБДЦГ18К6, ДЦГ18К6, ТАФО, КМФО) к цезию, стронцию и европию. Проведён поиск оптимальных пар экстрагент-разбавитель для вышеуказанных экстрагентов и ряда растворителей (нитробензол, спирт-тегомер п-3, нитроароматический фторированный растворитель F-3, бис(2,2,3,3-тетрафторпропил) карбонат ВК-1, бис(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-метан FN-1, бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафтортрентокси)-метан FN-2). Рассчитаны коэффициенты распределения и построены их зависимости от кислотности среды (смотрите рисунки 26-28 из раздела о фактическом

выполнении годового плана п.3).

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы относительно влияния разбавителей на эффективность извлечения радионуклидов:

- для ДБ21К7 (L3) наиболее высокие значения коэффициентов распределения достигаются при использовании нитроароматических разбавителей с высокой диэлектрической проницаемостью – нитробензола и F-3, а также спирта-теломеран-3, в то время как в ВК-1 этот краун-эфир растворяется плохо;
- в случае ДТБД18К6 (L1), наоборот, использование нитроароматических разбавителей приводит к наименьшей эффективности извлечения цезия;
- при экстракции стронция краун-эфиром ДТБДЦГ18К6 (L2) наиболее высокое извлечение наблюдается в эфирных растворителях – ВК-1, FN-1 и FN-2. Низкие значения коэффициентов распределения стронция при использовании спирта-теломера, вероятно связаны с сильным взаимодействием молекул краун-эфира и фторированного спирта, за счет которого краун-эфирочно удерживается в органической фазе и не вымывается в водную.

Можно отметить, что значения коэффициентов распределения стронция имеют тенденцию к увеличению при снижении диэлектрической проницаемости растворителя.

Новые фторированные растворители - ВК-1, FN-1 и FN-2 - являются перспективными для извлечения цезия и стронция краун-эфирами ДТБД18К6 (L1) и ДТБДЦГ18К6 (L2). Они не горючи, малотоксичны и могут использоваться без модификаторов.

Для детальных исследований были выбраны два растворителя – ВК-1 и FN-1, поскольку они обладают более приемлемыми физическими характеристиками по сравнению с FN-2, вязкость которого выше.

4) Определены константы скорости экстракции металлов краун-эфирами и другими полифункциональными экстрагентами с использованием микроячейки со спектрометрическим контролем. Проведено сравнение полученных экспериментальных данных с данными, полученными в ячейке Льюиса.

На настоящем этапе выполнены эксперименты по изучению кинетики экстракции и определению констант скорости, они проводились в разработанной микроячейке описанной в разделе 1 настоящего отчёта. Методики были отработаны на примере процессов экстракции для систем ДТБДЦГ18К6 – Sr(NO₃)₂ – ДХЭ и ТАФО – Eu(NO₃)₃ – ДХЭ.

На основании экспериментальных данных, представленных в данном разделе были построены кинетические кривые по изменению полос vP=O – 1123 см⁻¹ и vC-O-C – 1005 см⁻¹ для соответствующих экстракционных систем (Рис. 33,34).

Рис. 33. Кинетическая кривая построенная для серии ИК-спектров экстракции Eu(NO₃)₃ триамилфосфиноксидом по изменению полосы валентных колебаний vP=O – 1123 см⁻¹; A – оптическая плотность (абсорбция).

Рис. 34. Кинетическая кривая построенная для серии ИК-спектров экстракции Sr(NO₃)₂ краун-эфиром ДТБДЦГ18К6 по изменению полосы валентных колебаний vC-O-C – 1005 см⁻¹.

В нашем случае кинетика экстракции может быть описана уравнением:

$$j = K^*(C^{\max} - C(t))$$

Где j = -dC/(dt*S) – плотность потока вещества через границу раздела фаз, C^{max} – максимальная концентрация иона в органической фазе, C(t) – текущая концентрация, K – константа, определяемая вкладами скоростей диффузии и происходящих химических реакций.

При переходе к абсорбции, данное выражение принимает вид:

$$d(\varepsilon l A) / (S^* dt) = -K^* \varepsilon l^* (A^{\max} - A(t)),$$

где A – абсорбция, ε – постоянная экстинкции, l – длина оптического пути.

После сокращение выражений, интегрирования и наложения граничных условий, получается выражение:

$$\ln(A^{\max} - A(t)) = -K^* S^* t - \ln(A^{\max})$$

$$A(t) = A^{\max} - A^{\max} e^{(-K^* S^* t)}$$

Аппроксимируя полученные кинетические кривые данной функцией (Рис. 35, 36), были получены значения K*S:

Рис. 35. Кинетическая кривая построенная для серии ИК-спектров экстракции Eu(NO₃)₃ триамилфосфиноксидом.

Рис. 36. Кинетическая кривая построенная для серии ИК-спектров экстракции Sr(NO₃)₂ краун-эфиром ДТБДЦГ18К6. В данной ячейке площадь поверхности раздела фаз составила 12,56 мм².

Таким образом, для системы Eu(NO₃)₃ – ТАФО – ДХЭ:

$$S^* K_{\text{Eu}} = 6,2 \times 10^{-2} \text{ моль/л}, K_{\text{Eu}} = 4,9 \times 10^{-3} \text{ моль/(л}^* \text{мм}^2\text{)}.$$

Для системы Sr(NO₃)₂ – ДТБДЦГ18К6 – ДХЭ:

$S^*K_{Sr}=2,8 \times 10^{-3}$ моль/л, $K_{Sr}=2,2 \times 10^{-4}$ моль/(л^{*}мм²).

Нами было проведено сравнение констант скорости массопереноса, полученную при исследовании системы Sr(NO₃)₂ – ДТБДЦГ18К6 – ДХЭ в микроячейке со значением, полученным для системы TlNO₃ – ДТБДЦГ18К6 – ДХЭ в наших экспериментах (потенциометрия, ячейка Льюиса). Она составляла 0,069 моль/л, и, при приведении её к единице площади получается значение $K_{Tl}=1,5 \times 10^{-4}$ моль/(л^{*}мм²). Таким образом, двумя методами получены близкие значения констант скорости в близких по свойствам экстракционных системах.

Полученная информация о кинетических характеристиках и константах скорости может быть использована при моделировании экстракционных процессов.

Все запланированные в отчетном году научные результаты достигнуты:

да

1.5. Описание выполненных в отчетном году работ и полученных научных результатов для публикации на сайте РНФ

на русском языке (до 3 страниц текста, также указываются ссылки на информационные ресурсы в сети Интернет (url-адреса), посвященные проекту)

Разработана конструкция и создан опытный образец микроячейки с ИК-контролем состава органической фазы на базе приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной рабочей поверхностью для однолучевого ИК-Фурье спектрометра. Выбраны оптимальные методы измерения ИК-спектров в модельных системах и обработки экспериментальных данных. При оптимизации методов измерения ИК-спектров было показано что выбор растворителя имеет принципиально важное значение. Был разработан, в дополнение к классическому варианту спектроскопического определения цезия при экстракции краун-эфирами в микроячейке, метод измерения в тонком слое плёнки экстрагента нанесённого на алмазный кристалл приставки нарушенного полного внутреннего отражения. В это варианте также были получены экспериментальные данные для возможности качественной оценки экстракционной способности. Для потенциометрического контроля содержания ионов цезия в водной фазе был разработан новый тип сенсора на ион цезия на основе краун-эфира дibenzo-21-краун-7. Были изучены его аналитические характеристики: предел обнаружения, крутизна электродной функции, селективность к ряду мешающих ионов, область рабочего диапазона pH растворов. В рамках настоящего проекта была также разработана сенсорная система для определения концентрации перекиси водорода для ряда экстракционных процессов в радиохимических технологиях. В этом исследовании мы разработали процесс синтеза и модификацию золотых нанодендритных электродов для создания электрохимической системы для анализа пероксида водорода. Получен массив данных по экстракционной способности ряда краун-эфиров и фосфиноксидов (ДБ21К7, ДТБДБ18К6, ДТБДЦГ18К6, ДЦГ18К6, ТАФО, КМФО) к цезию, стронцию и европию. Проведён поиск оптимальных пар экстрагент-разбавитель для вышеуказанных экстрагентов и ряда растворителей (нитробензол, спирт-теломер n-3, нитроароматический фторированный растворитель F-3, бис(2,2,3,3-тетрафторпропил) карбонат ВК-1, бис(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-метан FN-1, бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафтортентокси)-метан FN-2). Рассчитаны коэффициенты распределения и построены их зависимости от кислотности среды. Определены константы скорости экстракции цезия и стронция краун-эфирами ДБ21К7 и ДТБДЦГ18К6 с использованием микроячейки с ИК-контролем. Полученная информация о кинетических характеристиках и константах скорости может быть использована при моделировании экстракционных процессов.

на английском языке

A design was developed and a prototype of a microcell with IR control of the organic phase composition was developed on the basis of a disturbed total internal reflection attachment with a diamond working surface for a single-beam IR Fourier spectrometer. The optimal methods for measuring IR spectra in model systems and processing experimental data are selected. When optimizing methods for measuring IR spectra, it was shown that the choice of a solvent is of fundamental importance. In addition to the classical version of the spectroscopic determination of cesium during extraction with crown ethers in a microcell, a method was developed for measuring in a thin layer of an extractant film deposited on a diamond crystal a disturbed total internal reflection. In this variant, experimental data were also obtained for the possibility of a qualitative assessment of the extraction capacity. For potentiometric control of the content of cesium ions in the aqueous phase, a new type of sensor for cesium ions was developed based on the crown ether dibenzo-21-crown-7. Its analytical characteristics were studied: the detection limit, the slope of the electrode function, selectivity to a number of interfering ions, and the area of the working range of pH solutions. Within the framework of this project, a sensor system was also developed for determining the concentration of hydrogen peroxide for a number of extraction processes in radiochemical technologies. In this study, we developed a process for synthesizing and modifying gold nanodendrite electrodes to create an electrochemical system for the analysis of hydrogen peroxide. An array of data on the extraction ability of a number of crown

ethers and phosphine oxides (DB21C7, DTBDB18C6, DTBDCG18K6, DCG18K6, TAFO, KMPO) to cesium, strontium and europium was obtained. The search for optimal pairs of extractant-diluent for the above extractants and a number of solvents (nitrobenzene, alcohol-telomere, nitroaromatic fluorinated solvent, bis(2,2,3,3-tetrafluoropropyl) carbonate, bis(2,2,3,3-tetrafluoro-propoxy)-methane, bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentoxy)methane has been calculated. The distribution ratios are calculated and their dependences on the acidity of the medium are plotted. The rate constants for the extraction of cesium and strontium with crown ethers DB21C7 and DTBDCG18C6 were determined using an IR-controlled microcell. The information obtained on the kinetic characteristics and rate constants can be used to simulate extraction processes.

1.6. Файл с дополнительными материалами

(при необходимости представления экспертному совету РНФ дополнительных графических материалов к отчету по проекту, файл размером до 3 Мб в формате pdf)

скачать...

1.7. Перечень публикаций за год по результатам проекта

(добавляются из списка публикаций, зарегистрированных участниками проекта)

1. Бречалов А.А., Бабитова Е.С., Тимошенко В.В., Ермоленко Ю.Е., Смирнов И.В. (*Brechalov A.A., Babitova E.S., Timoshenko V.V., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V.*) **POTENTIOMETRIC METHOD FOR TESTING EXTRACTANTS** XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021" : Book of Abstracts (2021 г.)

2. Бречалов А.А., Бабитова Е.С., Тимошенко В.В., Калягин Д.С., Смирнов И.В., Ермоленко Ю.Е. (*Brechalov A.A., Babitova E.S., Timoshenko V.V., Kaliagin D.S., Smirnov I.V., Ermolenko Y.E.*) **Потенциометрический сенсор на ионы цезия с пленочной мембранный на основе дibenзо-21-краун-7 эфира** Журнал аналитической химии (2021 г.)

3. Мурзина Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Оффенхаузер А. (*Mourzina Y.G., Ermolenko Y. E., Offenhausser A.*) **Synthesizing Electrodes Into Electrochemical Sensor Systems** Frontiers in Chemistry (2021 г.)

4. Смирнов И.В., Караван М.Д., Кенф Е.В., Ткаченко Л.И., Тимошенко В.В., Бречалов А.А., Мальцева Т.В., Ермоленко Ю.Е. (*Smirnov I.V., Karavan M.D., Kenf E.V.,Tkachenko L.I., Timoshenko V.V., Brechalov A.A., Maltseva T.V., Ermolenko Yu.E.*) **Extraction of cesium, strontium, and stable HLW components with substituted crown ethers in new fluorinated diluents** Solvent Extraction & Ion Exchange (2021 г.)

5. Тимошенко В.В., Бречалов А.А., Ермоленко Ю.Е., Смирнов И.В. (*Timoshenko V.V., Brechalov A.A., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V.*) **Fast method for studying the extraction of the main HLW components with crown ethers in new fluorine-containing diluents** RAD conference proceedings, Elsevier (2021 г.)

6. Тимошенко В.В., Бречалов А.А., Ермоленко Ю.Е., Смирнов И.В. (*Timoshenko V.V., Brechalov A.A., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V.*) **Fast method for studying the extraction of the main HLW components with crown ethers in new fluorine-containing diluents** Ninth International Conference on Radiation in Various Fields of Research (2021 г.)

7. Тимошенко В.В., Ермоленко Ю.Е., Смирнов И.В. (*Timoshenko V.V., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V.*) **THE STUDY OF THE EXTRACTION OF LONG-LIVED RADIONUCLIDES BY POLYFUNCTIONAL COMPOUNDS IN PERSPECTIVE FLUORINATED DILUENTS** XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021" : Book of Abstracts (2021 г.)

1.8. В 2021 году возникли исключительные права на результаты интеллектуальной деятельности (РИД), созданные при выполнении проекта:

Нет

1.9. Показатели реализации проекта

Показатели кадрового состава научного коллектива (рассчитываются как округленное до целого отношение суммы количества месяцев, в которых действовали в отчетном периоде в отношении членов научного коллектива приказы о составе научного коллектива, к количеству месяцев, в которых действовало в отчетном периоде соглашение)

Плановые значения указываются только для показателей, предусмотренных соглашением.

Показатели	Единица измерения	2021 год	
		план	факт
Число членов научного коллектива	человек	9	9
Число исследователей в возрасте до 39 лет (включительно) среди членов научного коллектива	человек	7	6
Число аспирантов (интернов, ординаторов, адъюнктов) очной формы обучения среди членов научного коллектива	человек		3
Количество лиц категории «Вспомогательный персонал»	человек		2

Публикационные показатели реализации проекта (значения показателей формируются автоматически на основе данных, представленных в форме 20 (накопительным итогом). Показатели публикационной активности приводятся в отношении публикаций, имеющих соответствующую ссылку на поддержку Российского научного фонда и на организацию (в последнем случае – за исключением публикаций, созданных в рамках оказания услуг сторонними организациями).

Плановые значения указываются только для показателей, предусмотренных соглашением.

Публикационные показатели реализации проекта (нарастающим итогом, за исключением показателя «Число цитирований...»)	Единица измерения	2020-2021 годы	
		план	факт
Количество публикаций по проекту членов научного коллектива в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях, индексируемых в базах данных «Сеть науки» (Web of Science Core Collection) или «Scopus» (SCOPUS)	Ед.	5	7
в том числе в изданиях, входящих в первый quartиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных http://www.scimagojr.com/)	Ед.		1
Число цитирований публикаций членов научного коллектива в научных журналах, индексируемых в международной базе данных «Сеть науки» (Web of Science Core Collection) в отчетном году	Ед.		0

1.10. Информация о представлении достигнутых научных результатов на научных мероприятиях (конференциях, симпозиумах и пр.)

(в том числе форма представления – приглашенный доклад, устное выступление, стендовый доклад)

Устные доклады:

- 1) Бречалов А.А., Бабитова Е.С., Тимошенко В.В., Ермоленко Ю.Е., Смирнов И.В. (Brechalov A.A., Babitova E.S., Timoshenko V.V., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V.) POTENTIOMETRIC METHOD FOR TESTING EXTRACTANTS, XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021" : Book of Abstracts (2021 г.)
- 2) Тимошенко В.В., Бречалов А.А., Ермоленко Ю.Е., Смирнов И.В. (Timoshenko V.V., Brechalov A.A., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V.) Fast method for studying the extraction of the main HLW components with crown ethers in new fluorine-containing diluents Ninth International Conference on Radiation in Various Fields of Research (2021 г.)
- 3) Тимошенко В.В., Ермоленко Ю.Е., Смирнов И.В. (Timoshenko V.V., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V.) THE STUDY OF THE EXTRACTION OF LONG-LIVED RADIONUCLIDES BY POLYFUNCTIONAL COMPOUNDS IN PERSPECTIVE FLUORINATED DILUENTS XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021" : Book of Abstracts (2021 г.)

1.11. Все публикации, информация о которых представлена в пункте 1.9, имеют указание на получение финансовой поддержки от Фонда:

да

1.12. Информация (при наличии) о публикациях в СМИ, посвященных результатам проекта, с упоминанием Фонда:
Нет

1.13. Изменялся ли в отчетном периоде состав основных исполнителей проекта?

Нет

Основные исполнители проекта в 2021 г.:

Калягин Дмитрий Сергеевич

Караван Мария Дмитриевна

Смирнов Игорь Валентинович

(в случаях изменения состава основных исполнителей проекта, указанных в заявке на участие в конкурсе, в составе отчета представляются сведения об исключении членов научного коллектива из состава основных исполнителей и о новых основных исполнителях проекта в соответствии с формой 2 приложения № 1 к конкурсной документации о проведении конкурса)

1.14. Форма трудового договора с руководителем проекта соответствует указанной в исходной заявке на участие в конкурсе (п. 2.16 Формы 2):

«Организация будет являться основным местом работы (характер работы – не дистанционный): да»

да

1.15. Перечень работ из Плана научного исследования, которые не были выполнены в связи с объективными обстоятельствами (описание работы из Плана научного исследования, подробное пояснение о приведших к невыполнению обстоятельствах):

-

Перечень работ, которые были выполнены досрочно взамен невыполненных в связи с объективными обстоятельствами (описание работы из Плана научного исследования):

-

Настоящим подтверждаю:

- самостоятельность и авторство текста отчета о выполнении проекта;
- при обнародовании результатов, полученных в рамках поддержанного РНФ проекта, научный коллектив ссылался на получение финансовой поддержки проекта от РНФ и на организацию, на базе которой выполнялось исследование;
- согласие с опубликованием РНФ сведений из отчета о выполнении проекта, в том числе в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»;
- проект не имеет других источников финансирования;
- проект не является аналогичным**** по содержанию проекту, одновременно финансируемому из других источников.

**** Проекты, аналогичные по целям, задачам, объектам, предметам и методам исследований, а также ожидаемым результатам. Экспертиза на совпадение проводится экспертным советом Фонда.

Подпись руководителя проекта _____ /Ю.Е. Ермоленко/

Сведения о публикациях по результатам проекта

№ 20-13-00143

«Микросенсорные методы экспресс-скрининга новых экстрагентов для разделения близких по свойствам радионуклидов»,
в 2021 году

Приводится в отношении публикаций, имеющих соответствующую ссылку на поддержку РНФ.

(заполняется отдельно на каждую публикацию, для формирования п.1.7. отчета)
Указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях,
положительного решения о регистрации исключительных прав.

В карточке публикации все данные приводятся на языке и в форме, используемой базами данных «Сеть науки» (Web of Science Core Collection), «Scopus» (Scopus) и/или РИНЦ, каждая статья упоминается только один раз (независимо от языков опубликования).

1

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Бречалов А.А., Бабитова Е.С., Тимошенко В.В., Ермоленко Ю.Е., Смирнов И.В.

на английском языке: Brechalov A.A., Babitova E.S., Timoshenko V.V., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/D-1131-2014>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603699941>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0001-6478-2214>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

да

2.2. Название публикации

POTENTIOMETRIC METHOD FOR TESTING EXTRACTANTS

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

selectivity, crown ethers, potentiometric method, strontium.

2.5. Вид публикации

тезисы

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021" : Book of Abstracts

ISSN (при наличии): ---

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): 978-5-9651-1364-4

Издание входит в первый quartиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

P.50

Месяц и год публикации: 09.2021

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

Проект № 20-13-00143/2021 Страница 17 из 31

2.8. DOI (при наличии)

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: ---

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

нет

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

нет

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

нет

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РНФ; размер до 3 Мб в формате pdf)

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Бречалов А.А., Бабитова Е.С., Тимошенко В.В., Калягин Д.С., Смирнов И.В., Ермоленко Ю.Е.

на английском языке: Brechalov A.A., Babitova E.S., Timoshenko V.V., Kaliagin D.S., Smirnov I.V., Ermolenko Y.E.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/D-1131-2014>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603699941>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0001-6478-2214>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

да

2.2. Название публикации

Потенциометрический сенсор на ионы цезия с пленочной мембранный на основе дибензо-21-краун-7 эфира

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

сенсор на ионы цезия, краун-эфиры, предел обнаружения, селективность, электрохимическая ячейка, потенциометрическое определение

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Журнал аналитической химии

ISSN (при наличии): 0044-4502

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый quartиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

Месяц и год публикации: ---

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

2.8. DOI (при наличии)

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

да

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: скачать
В формате pdf, до 3 Мб, в том числе электронное письмо.

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

да

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

1.055

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

да

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда),

помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РНФ; размер до 3 Мб в формате pdf)

скачать

3

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Мурзина Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Оффенхойзер А.

на английском языке: Mourzina Y.G., Ermolenko Y. E., Offenhausser A.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/D-1131-2014>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603699941>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0001-6478-2214>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

нет

2.2. Название публикации

Synthesizing Electrodes Into Electrochemical Sensor Systems

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

biomimetic sensor material electrochemically reduced graphene oxide hydrogen peroxide manganese porphyrin nanowire assembly plant analysis

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Frontiers in Chemistry

ISSN (при наличии): ---

e-ISSN (при наличии): 2296-2646

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый quartile (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR

(принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

да

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

том. 9, 641674

Месяц и год публикации: 03.2021

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

<http://www.scopus.com/inward/record.url?scp=85104196520&partnerID=8YFLogxK>

2.8. DOI (при наличии)

<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.641674>

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: ---

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

да

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

5.221

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

да

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РНФ; размер до 3 Мб в формате pdf)

4

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И.О.2, ...

на русском языке: Смирнов И.В., Караван М.Д., Кенф Е.В., Ткаченко Л.И., Тимошенко В.В., Бречалов А.А., Мальцева Т.В., Ермоленко Ю.Е.

на английском языке: Smirnov I.V., Karavan M.D., Kenf E.V., Tkachenko L.I., Timoshenko V.V., Brechalov A.A., Maltseva T.V., Ermolenko Yu.E.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/D-1131-2014>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603699941>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0001-6478-2214>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

да

2.2. Название публикации

Extraction of cesium, strontium, and stable HLW components with substituted crown ethers in new fluorinated diluents

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

extraction, crown ethers, fluorinated diluents, cesium, strontium, HLW components

2.5. Вид публикации

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Solvent Extraction & Ion Exchange

ISSN (при наличии): 0736-6299

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый quartиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

Месяц и год публикации: ---

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

2.8. DOI (при наличии)

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

да

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: скачать

В формате pdf, до 3 Мб, в том числе электронное письмо.

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

да

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

2.513

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

да

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РНФ; размер до 3 Мб в формате pdf)

скачать

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И.О.2, ...

на русском языке: Тимошенко В.В., Бречалов А.А., Ермоленко Ю.Е., Смирнов И.В.

на английском языке: Timoshenko V.V., Brechalov A.A., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/D-1131-2014>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603699941>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0001-6478-2214>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

да

2.2. Название публикации

Fast method for studying the extraction of the main HLW components with crown ethers in new fluorine-containing diluents

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

Cesium; crown ethers; distribution ratios; extraction; fluorinated diluents; High Level Radioactive Waste (HLW); Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS); separation of radionuclides; spent nuclear fuel (SNF); strontium

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

RAD conference proceedings, Elsevier

ISSN (при наличии): 2466-4626

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый quartile (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

Месяц и год публикации: ---

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

2.8. DOI (при наличии)

<https://doi.org/10.21175/RadProc.2021.08>

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

да

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: скачать

В формате pdf, до 3 Мб, в том числе электронное письмо.

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

Проект № 20-13-00143/2021 Страница 23 из 31

да

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

да

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РНФ; размер до 3 Мб в формате pdf)

скачать

6

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И.О.2, ...

на русском языке: Тимошенко В.В., Бречалов А.А., Ермоленко Ю.Е., Смирнов И.В.

на английском языке: Timoshenko V.V., Brechalov A.A., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/D-1131-2014>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603699941>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0001-6478-2214>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

да

2.2. Название публикации

Fast method for studying the extraction of the main HLW components with crown ethers in new fluorine-containing diluents

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

HLW components, fluorine-containing diluents

2.5. Вид публикации

тезисы

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Ninth International Conference on Radiation in Various Fields of Research

ISSN (при наличии): 2466-4626

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый quartиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

с. 251

Месяц и год публикации: 06.2021

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):
https://www.rad-conference.org/RAD_2021_Book_of_Abstracts.pdf

2.8. DOI (при наличии)

<https://doi.org/10.21175/rad.abstr.book.2021.33.5>

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: ---

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

нет

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

нет

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

нет

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РНФ; размер до 3 Мб в формате pdf)

скачать

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И.О.2, ...

на русском языке: Тимошенко В.Б., Ермоленко Ю.Е., Смирнов И.В.

на английском языке: Timoshenko V.V., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/D-1131-2014>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603699941>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0001-6478-2214>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

да

2.2. Название публикации

THE STUDY OF THE EXTRACTION OF LONG-LIVED RADIONUCLIDES BY POLYFUNCTIONAL COMPOUNDS IN PERSPECTIVE FLUORINATED DILUENTS

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

EXTRACTION, RADIONUCLIDES, FLUORINATED DILUENTS.

2.5. Вид публикации

тезисы

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021" : Book of Abstracts

ISSN (при наличии): ---

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): 978-5-9651-1364-4

Издание входит в первый quartиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

P. 113

Месяц и год публикации: 09.2021

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

https://pure.spbu.ru/admin/files/88805127/Mendeleev2021_book_of_abstracts.pdf

2.8. DOI (при наличии)

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: ---

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

нет

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

нет

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

нет

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РНФ; размер до 3 Мб в формате pdf)

Подпись руководителя проекта _____ /Ю.Е. Ермоленко/

План работы на 2022 год и ожидаемые результаты по проекту
№ 20-13-00143
«Микросенсорные методы экспресс-скрининга новых экстрагентов для
разделения близких по свойствам радионуклидов»

(представляется для проектов, работа над которыми в соответствии с исходной заявкой на участие в конкурсе должна быть продолжена в следующем году)

3.1. План работы на 2022 год

(в том числе указываются запланированные командировки по проекту), до 5 стр.

1. Изучение конкурентной экстракции цезия и стронция краун-эфирами из водных сред с высоким содержанием щелочных и щелочно-земельных металлов в микросенсорных системах с потенциометрическим контролем, в микроячейке с ИК-контролем и методом масс-спектрометрии. Разработка потенциометрического сенсора на ионы стронция.
2. Перенос метода исследования экстракционной способности с помощью разработанных микросенсорных систем на более сложные объекты: экстракцию РЗЭ и актинидов диамидаами дикарбоновых кислот и карбамоилфосфиноксидами из кислых сред, экстракцию цезия и актинидов из карбонатно-щелочных сред функционализированными каликсаренами.
3. Демонстрация разработанного подхода к исследованию экстракционной способности полифункциональных лигандов.

Полученные научные результаты будут изложены в:

- 3 докладах на российских и международных конференциях (Радиохимия 2022; Rad10).
- 4 статьях в журналах, реферируемых МБД (Scopus).
- В заявке на патент по способу исследования экстракционной способности/разработка сенсора на стронций.
- Материалах кандидатской и докторской диссертаций.

3.2. Ожидаемые в конце 2022 года конкретные научные результаты

(форма изложения должна дать возможность провести экспертизу результатов и оценить степень выполнения заявленного в проекте плана работы), до 5 стр.

1. Получен массив данных по экстракции в системах «жидкость - жидкость» и «жидкость - мембрана» для цезия, стронция с краун-эфирами (ДБ21К7 до ДЦГ18К6) в органических разбавителях и мембранных композициях. Получен массив аналогичных данных в микросенсорной потенциометрической ячейке, микроячейке с ИК-контролем и методом масс-спектрометрии. Проведено сравнение полученных экспериментальных данных.
2. Получен массив данных по экстракции в системах «жидкость - жидкость» и «жидкость - мембрана» для РЗЭ и актинидов с диамидаами дикарбоновых кислот и карбамоилфосфиноксидами из кислых сред, и по экстракции цезия и актинидов из карбонатно-щелочных сред функционализированными каликсаренами. Получен массив аналогичных данных в микросенсорной потенциометрической ячейке и микроячейке с ИК-контролем. Проведено сравнение полученных экспериментальных данных.
3. Разработанными микросенсорными методами исследован ряд полифункциональных макроциклических экстрагентов и подтверждена валидность метода. Разработка и создание новых потенциометрических сенсоров на ионы цезия, стронция.

3.3. Файл с дополнительной информацией (при необходимости)

С графиками, фотографиями, рисунками и иной информацией о содержании проекта. В формате pdf, размером до 3 Мб.

Подпись руководителя проекта _____ /Ю.Е. Ермоленко/

Запрашиваемое финансирование по проекту

№ 20-13-00143

«Микросенсорные методы экспресс-скрининга новых экстрагентов для разделения близких по свойствам радионуклидов»,
на 2022 год

4.1. Планируемые расходы по проекту за счет средств, предоставляемых Фондом на следующий год (тыс. руб.)

Без учета неиспользованного остатка средств гранта предыдущих лет на начало планируемого года.

№ п.п.	Направления расходования средств гранта	Сумма расходов (тыс. руб.)
	ВСЕГО	6000
	Вознаграждение членов научного коллектива (с учетом страховых взносов, налогов (при наличии), без лиц категории «вспомогательный персонал»),	4700
	в том числе:	
	вознаграждение членов научного коллектива – исследователей в возрасте до 39 лет (включительно) Имеет информационный характер.	2500
	Вознаграждение лиц категории «вспомогательный персонал» (с учетом страховых взносов, налогов (при наличии))	500
	Оплата ¹ отпусков и выплаты компенсаций за неиспользованные отпуска лицам, являвшимся членами научного коллектива или лицами категории «вспомогательный персонал» (с учетом страховых взносов, налогов (при наличии)), оплата недоимки ² по страховым взносам	0
	¹ Указывается для лиц, которые не будут привлекаться в планируемом периоде к реализации проекта.	
	² Возникшей по действующему грантовому соглашению.	
1	Итого вознаграждение (с учетом страховых взносов, налогов (при наличии))	5200
2	Оплата научно-исследовательских работ сторонних организаций, направленных на выполнение научного проекта Не более значений, предусмотренных соглашением.	0
3	Расходы на приобретение оборудования и иного имущества, необходимых для проведения научного исследования (включая обучение работников, монтажные, пуско-наладочные и ремонтные ³ работы) ³ Не связанные с осуществлением текущей деятельности организации.	0
4	Расходы на приобретение материалов и комплектующих для проведения научного исследования	60
5	Иные расходы для целей выполнения проекта	140
6	Накладные расходы организации Не могут превышать значений, предусмотренных соглашением.	600

4.2. Расшифровка планируемых расходов**№
п.п.****Направления расходования средств гранта, расшифровка**

- 1 Итого вознаграждение (с учетом страховых взносов, налогов (при наличии))

(указывается общая сумма вознаграждения с учетом страховых взносов, налогов (при наличии))

Руководитель: Ермоленко Ю.Е. – 1 300 тыс.р.

Основные исполнители:

Смирнов И.В. – 1 100 тыс. р.

Караван М.Д. - 420 тыс. р.

Калягин Д.С. – 720 тыс. р.

Исполнители:

Тимошенко В.В. – 620 тыс. р.

Бречалов А.А - 420 тыс. р.

Харб А.Х.А. - 120 тыс. р

- 2 Оплата научно-исследовательских работ сторонних организаций, направленных на выполнение научного проекта
(приводится перечень планируемых договоров (счетов) со сторонними организациями с указанием предмета и суммы каждого договора)
нет
- 3 Расходы на приобретение оборудования и иного имущества, необходимых для проведения научного исследования (включая обучение работников, монтажные, пуско-наладочные и ремонтные работы)
(представляется перечень планируемых к закупке оборудования и иного имущества, необходимых для проведения научного исследования)
- 5 Иные расходы для целей выполнения проекта
(приводится классификация иных затрат на цели выполнения проекта, в том числе - расходы на командировки, связанные с выполнением проекта или представлением результатов проекта, оплату услуг связи, транспортных услуг, иное; расходы не расшифровываются)
140 тыс. руб. - командировочные расходы, связанные с участием в Международных и российских конференциях, командировка на Международную конференцию RAD10.

Подпись руководителя проекта _____ /Ю.Е. Ермоленко/

Подпись руководителя организации (уполномоченного представителя, действующего на основании доверенности (письменного уполномочия)), **печать** (при ее наличии) **организации**.

В случае подписания формы уполномоченным представителем организации (в т.ч. – руководителем филиала) к печатному экземпляру отчета прилагается доверенность (копия письменного уполномочия или доверенности, заверенная печатью организации).

_____ / _____ /
М.П.

Изменения в составе участников

Калягин Дмитрий Сергеевич
Караван Мария Дмитриевна
Смирнов Игорь Валентинович