

Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова

Химический факультет

***Химические формы иода, образующиеся в
процессе высокотемпературной сублимации
иодида цезия на воздухе***

Курсовая работа по аналитической
химии студента 2ХХ группы Иванова
Ивана Ивановича

Руководитель:

Преподаватель:

Москва-2000 г.

Содержание

1. Введение	4
2. Литературный обзор	6
2.1. Аналитические методы определения иода в виде иодид-, иодат-ионов и элементного иода	6
2.1.1. Гравиметрические методы	6
2.1.2. Титриметрические методы	7
2.1.2.1. Осадительное титрование	7
2.1.2.1.1. Аргентометрия	7
2.1.2.1.2. Меркуриметрия	8
2.1.2.2. Окислительно-восстановительное титрование	8
2.1.3. Фотометрические методы	11
2.1.4. Люминесцентные методы	12
2.1.5. Полярографические методы	13
2.2. Аналитические методы определения цезия	15
2.2.1. Гравиметрические методы	15
2.2.2. Титриметрические методы	15
2.2.3. Фотометрические методы	15
2.2.4. Электрохимические методы	16
2.3. Радиометрические методы анализа	17
2.4. Проблема определения состава природной и техногенной плеяды химических форм иода	19
2.4.1. Источники поступления иода в окружающую среду	20
2.4.2. Исследования в области методов определения радиоиода	21
3. Экспериментальная часть	23
3.1. Приборы и оборудование, исходные вещества	23

3.1.1. Приборы и оборудование, приготовление исходных растворов	23
3.1.2. Исходные нерадиоактивный и радиоактивный препараты иодида цезия	23
3.1.3. Градуировка ареометра	24
3.2. Изучение сублимации анализируемого образца	24
3.3. Анализ продуктов реакции	27
3.3.1. Определение содержания свободного иода	27
3.3.1.1. Спектрофотометрическое определение	27
3.3.1.2. Радиометрическое определение	30
3.3.2. Определение содержания иодат-ионов	31
3.3.2.1. Спектрофотометрическое определение	32
3.3.2.2. Радиометрическое определение	34
4. Обсуждение результатов	36
5. Выводы	38
6. Список литературы	39

1. Введение

В результате работы ядерных реакторов атомных электростанций происходит накопление продуктов деления; при аварийных взрывах реакторов возможен выброс значительных количеств накопившихся радионуклидов в атмосферу. Хотя реакторы современных атомных электростанций окружены бетонным колпаком, предохраняющим окружающую среду от попадания в нее радионуклидов при аварийном разрушении активной зоны реактора, остается актуальной разработка таких методов, которые позволили бы снизить возможные негативные последствия таких взрывов, эффективно и быстро сконцентрировать и перевести в удобную для захоронения форму вырвавшиеся при аварии и оказавшиеся в атмосфере под колпаком радионуклиды.

Среди нуклидов, имеющих наиболее высокую радиотоксичность и представляющих максимальную опасность для окружающей среды, следует отметить радионуклиды иода (иод-131, иод-125 и др.) и цезия (цезий-134, цезий-137 и др.). Можно предположить, что в исходном высоко радиоактивном материале при аварии большая часть этих нуклидов будет первоначально находиться в форме иодида цезия CsI , тем более, что радионуклиды иода и цезия накапливаются при делении урана в значительных весовых количествах.

В последние годы Н.Б.Михеевым, И.В.Мелиховым *и др.* разрабатывается [1-3] метод очистки воздушных аэрозолей от радиоактивной примеси иодида цезия, основанный на создании немедленно после аварии в ограниченной зоне над реактором (в пространстве под окружающим реактор колпаком) пересыщенного пара легко десублимирующихся веществ (хлорида или бромида аммония, аммонийных солей органических кислот и др.).

Десублимация этих веществ сопровождается захватом иодида цезия, что приводит к удалению радионуклидов из атмосферы с высокими коэффициентами очистки.

Однако разработка таких методов возможна только на основании знания всех химических форм, в которые могут перейти соответствующие радионуклиды, попав из активной зоны реактора в окружающую атмосферу, так как если не удастся соосадить хотя бы 1 % перешедших в аэрозоль радионуклидов, то по активности это может составить десятки тысяч кюри.

Поэтому **в данной работе была поставлена задача** - выяснить, какие именно иодсодержащие формы и в каком соотношении могут оказаться в воздухе при быстром испарении иодида цезия на воздухе в результате аварии.

Работа проводилась с использованием модельной системы.

Можно предположить, что такими формами будут: иодид-ионы (в форме исходного CsI); иод, а также иодат-ионы (в форме CsIO_3).

Задача исследования состояла в определении содержания свободного иода и иодат-ионов, возникающих при контакте нагретого до температур около $650 (\pm 10^\circ\text{C})$ и $1250\text{-}1300^\circ\text{C}$ CsI с воздухом.

2. Литературный обзор

2.1. Аналитические методы определения иода в виде иодид-, иодат-ионов и элементного иода

2.1.1. Гравиметрические методы

Для гравиметрического определения иодидов известны в основном два метода с применением неорганических реагентов: осаждение в виде иодида серебра и осаждение в виде иодида палладия [4].

Иодид серебра - наименее растворимый галогенид серебра. Осадок иодида серебра имеет тенденцию соосаждаться с нитратом серебра и другими находящимися в растворе соединениями. Удалять эти примеси очень сложно, поэтому осаждение рекомендуется проводить, медленно прибавляя при перемешивании сильно разбавленный (примерно 0,05 моль/л) раствор нитрата серебра к такому же разбавленному аммиачному раствору иодида. Осадок промывают азотной кислотой и водой [4].

Иодид палладия PdI_2 нерастворим в воде и разбавленной соляной кислоте. При осаждении PdI_2 в растворе должны отсутствовать вещества, восстанавливающие Pd^{2+} до металла, а также соединения, осаждающие палладий, например сульфиды и цианиды. Иодид палладия можно взвешивать непосредственно или прокалывать в токе водорода до образования металлического палладия [4].

Для гравиметрического определения иодидов был предложен меркаптобензтиазолинат висмута, однако этот реагент неспецифичен и никакими преимуществами перед неорганическими реагентами не обладает [5].

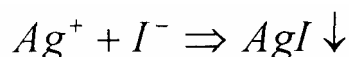
Для определения иода в свободном состоянии, а также иодатов гравиметрические методы не применяют [5]. Однако, гравиметрическое определение иодат-ионов можно провести после восстановления их подходящими восстановителями до иодид-ионов в виде Ag^+ [6].

2.1.2. Титриметрические методы

2.1.2.1. Осадительное титрование

2.1.2.1.1. Аргентометрия

В этом методе реагентом является титрованный раствор нитрата серебра, точный титр которого устанавливают по раствору хлорида натрия [6]. Определение иодид-иона основано на реакции:



Конечную точку титрования можно определить различными способами [7]:

а) способ Гей-Люссака

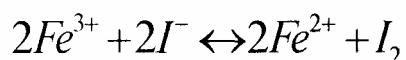
Конечную точку титрования фиксируют по исчезновению мутности раствора.

б) способ Мора

основан на применении в качестве индикатора такого вещества, которое в момент окончания реакции образует с титрованным раствором реактива окрашенный осадок (в качестве индикатора можно использовать бихромат калия). Однако способ не дает удовлетворительных результатов вследствие происходящей в этом случае адсорбции хромата серебра осадком.

в) способ Фольгарда

основан на применении в качестве индикатора вещества, которое в момент окончания реакции вызывает изменение окраски раствора (например, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). Титрование по способу Фольгарда приводит к прекрасным результатам. Индикатор надо прибавлять после осаждения иодида серебра, иначе возможно частичное окисление иодид-ионов до иода [8]:



г) способ Фалиса

В этом способе индикаторами служат красители (например, эозин), которые в момент окончания реакции адсорбируются поверхностью осадка и вызывают изменение его цвета.

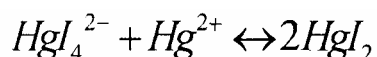
д) иодкрахмальный способ

Для определения конечной точки титрования иодидов нитрате серебра в качестве индикатора можно использовать иодкрахмальный раствор [8].

2.1.2.1.2. Меркуриметрия

Очень разбавленные растворы иодидов можно титровать, используя титрованный раствор нитрата ртути(II), применяя в качестве индикатор дифенилкарбазид [8]. Но если концентрация иодида превышает 0,001 моль/л, выпадает красный осадок иодида ртути(II), который мешает титрованию. Затруднение можно устранить, добавляя пиридин и диоксан [8].

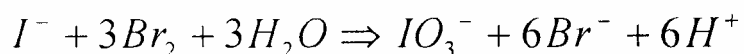
Используя титрованный раствор хлорида ртути(II), также можно проводить определение иодидов. Если к раствору иодидов постепенно прибавлять раствор соли ртути(II), то сначала образуются комплексные ионы HgI_4^{2-} , а вблизи точки эквивалентности начинается выделение осадка иодида ртути(II):



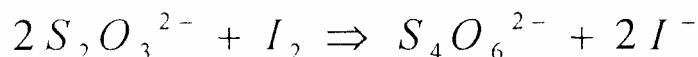
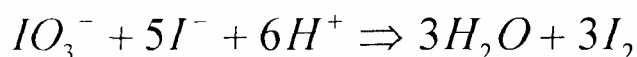
2.1.2.2. Окислительно-восстановительное титрование

При действии на иодиды избытком окислителя, имеющего достаточно высокий потенциал, можно перевести иодид-ионы в свободный иод [7].

Однако при титровании выделившегося иода тиосульфатом в растворе снова образуются иодид-ионы, которые с избытком окислителя вновь дают свободный иод. Поэтому количество тиосульфата, затраченного на титрование свободного иода, будет эквивалентно количеству взятого окислителя, но не иодида. Определение иодидов возможно следующим путем: исследуемый иодид окисляют в иодат и иодометрически определяют количество образовавшегося иодата как окислителя. Окисление иодида в иодат обычно проводят в слабо кислой среде хлором или бромом, избыток которых устраняют кипячением:



При иодометрическом определении образовавшегося иодата протекают следующие реакции:



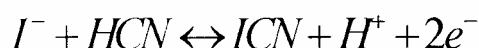
То обстоятельство, что количество выделяющегося свободного иода в

шесть раз больше количества определяемого иодат-иона, дает возможность применить этот метод для определения очень небольших количеств иодида [7].

В кислых растворах иодиды окисляются перманганатом до свободного иода [9]. Визуальное определение конечной точки титрования возможно по следующим методам:

а) метод Лама

Иодид окисляют в присутствии цианистоводородной кислоты, образуется бесцветный йодистый циан:



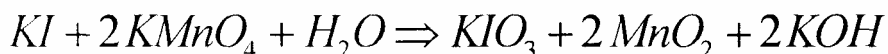
Конец реакции фиксируют по исчезновению розовой окраски индикатора ферроина, введенного после обесцвечивания титруемого раствора (титрант— перманганат калия).

б) метод Эндрюса

В основе аналогичен методу Лама:

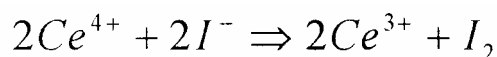


Конец титрования определяют с помощью четыреххлористого углерода, чтобы по изменению его окраски судить о присутствии последних следов иода [9]. В нейтральных и щелочных средах перманганат превращает иодиды в иодаты:

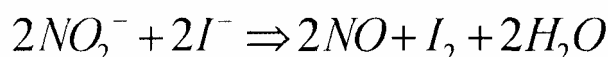


Эта реакция может быть использована различными способами, но она не имеет большого практического значения.

Иодиды можно титровать сульфатом церия(IV) потенциометрически. Уравнение реакции:



В этом случае визуально определить конечную точку титрования нельзя. Возможно окисление иодид-ионов до иода с помощью нитрит-ионов:



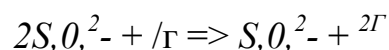
После удаления избытка азотистой кислоты и монооксида азота мочевиной выделившийся иод можно оттитровать раствором тиосульфата.

Иодид-ионы окисляются до элементарного иода различными окислителями. Если выделившийся иод удалить кипячением раствора, то затем обратным титрованием можно определить избыток окислителя и по разности рассчитать количество присутствовавшего в пробе иодида.

Иодаты определяют в основном иодометрическим методом [5], основанном на реакции с иодидом калия, в результате которой выделяется свободный иод. Индикатором при титровании служит крахмал.

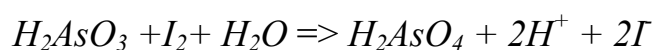
Титриметрическое определение элементного иода возможно следующими способами [5]:

а) *титрование тиосульфатом натрия:*



Возможно визуальное определение конечной точки титрования, в качестве индикатора используют крахмал.

б) *титрование мышьяковистой кислотой*



При этом конечную точку титрования можно определить, либо используя в качестве индикатора крахмал [10], либо амперометрически [11].

2.1.3. Фотометрические методы

Как известно, фотометрические методы характеризуются высокой универсальностью. Их можно использовать для определения иода в формах I_2 , I^- и IO_3^- .

Неорганические реактивы для фотометрического определения иодид-ионов используют редко [5]. Известное распространение получил лишь метод, позволяющий определять следовые количества иодида, основанный на каталитическом ускорении иодид-ионами реакции между $Ce(IV)$ и $As(III)$ [5].

Из органических реагентов для фотометрического определения иодид-ионов предложены: хлорпромазин, 8-оксихинолин, дифенилкарбазон. Практическое значение этих реагентов невелико, так как в большинстве случаев при определении иодидов проще их сначала окислить до свободного иода или иодатов, а затем проводить определение.

Один из наиболее чувствительных методов определения свободного иода основан на измерении светопоглощения трииодид-иона в ультрафиолетовой части спектра [5]. В растворителях, в которых отсутствует сольватация, например в среде четыреххлористого углерода или хлороформа, иод имеет пурпурную окраску и спектр растворов аналогичен спектру паров иода [12]. В растворителях, образующих с иодом сольваты (например в водном растворе иодида калия или в этаноле), окраска растворов бурая. Такая окраска обусловлена сольватированными молекулами или молекулами возникающих соединений иода и растворителя. Спектры таких растворов имеют максимумы в

видимой и УФ - областях [13].

Из органических реагентов для фотометрического определения свободного иода применяют о-толидин, феноловый красный и др. [5], а наиболее широко— крахмал и бриллиантовый зеленый.

Появление синего окрашивания иода в присутствии крахмала объясняется образованием соединений, имеющих адсорбционный характер [13]. В настоящее время применяют крахмалы различных видов, как например, «линейный крахмал», раствор которого содержит иодид кадмия. Такой раствор имеет рН 6 независимо от времени приготовления; небольшая добавка иодида кадмия повышает стабильность крахмального раствора. Высокая чувствительность крахмала позволяет определить очень малые количества иода (до 20 мкг/мл). Метод достаточно селективен; мешают определению соединения железа, бромат- и нитрит- ионы.

Фотометрическое определение свободного иода с бриллиантовым зеленым основано на взаимодействии трииодид-иона с бриллиантовым зеленым, в результате которого образуется солеобразный продукт реакции, экстрагирующийся органическими растворителями (толуолом и др.) [13]. Реакция протекает в среде серной или фосфорной кислоты. Чувствительность реакции составляет 0,1 мкг иода в 1 мл. Мешают определению иода соединения сурьмы (III) и теллура(IV), а также временные ограничения возможности использования растворов бриллиантового зеленого.

Фотометрическое определение иодатов основано на окислении иодат-ионами некоторых органических соединений, в результате чего образуются окрашенные продукты реакций. К числу таких соединений относятся: к-нафтиламин, пирогалиол, таннин [5]. Только таннин имеет практическое применение. Он достаточно селективен и при работе с ним получают воспроизводимые результаты.

Определению иодат-ионов мешает присутствие нитрит-, тиосульфат-ионов, а также большие количества бромат-ионов. При определении иодат-ионов применяют 0,3%-ный водный раствор таннина.

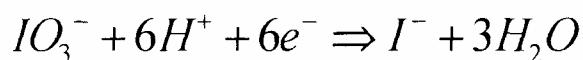
2.1.4. Люминесцентные методы

Для люминесцентного определения иода используют флуоресцеин [5], который при взаимодействии со свободным иодом образует диодфлуоресцеин. Метод основан на измерении уменьшения флуоресценции реактива в присутствии иода.

Иодид-ион можно открыть по гашению им флуоресценции уранилнитрата [14]. Используя в качестве люминесцентного индикатора тиофлавин, магдоловый красный, примулин, фиоксин и т.д., при титровании иодид-иона раствором нитрата серебра можно определить до $2 \cdot 10^{-7}$ эквивалента иода [14]. Описано определение иода в виде иодидов и иодатов с применением хемилюминесцентного индикатора-силоксена.

2.1.5. Полярографические методы

При исследовании восстановления иодат-ионов на ртутном капельном электроде отмечена только одна волна, отвечающая прямому восстановлению до иодид-ионов [13]:

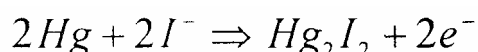


Диффузионный ток в среде KCl находится в близком соответствии с уравнением Ильковича и отвечает $n=6$.

Восстановление иодат-иона необратимо и требует большого перенапряжения на ртутном капельном электроде. Вследствие необратимости электродной реакции влияние pH на потенциал восстановления не согласуется с тем, которое можно было бы ожидать на основании чисто стехиометрической реакции. Было найдено, что потенциал полуволны иодата при постоянном значении pH постоянен и не зависит от концентрации IO_3^- . Возможно определение иодата в присутствии бромата, хлората и перхлората, а также нитрата.

Следы иодида можно определять полярографически при окислении иодид-иона хлорной водой до иодат-иона, удалении избытка хлора и получении волны иодата.

Иодид-ион деполаризует ртутный капельный анод с образованием малорастворимого иодида ртути(I):



При этом потенциал капельного анода в любой точке волны будет равен:

$$E = E^{\circ} - 0.059 \lg C^{\circ}$$

где C° - концентрация иодид-иона у поверхности электрода.

Показано [15], что характер анодных волн иодида таков: волны имеют нормальный вид при очень малой концентрации иодида, но если она выше $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, то диффузионный ток плохо выражен и подвергается колебаниям.

Неправильности можно устранить, уменьшая период капания и прибавляя небольшое количество желатины.

2.2. Аналитические методы определения цезия

2.2.1. Гравиметрические методы

Гравиметрическое определение цезия возможно в виде сульфата, хлорида, перхлората, перманганата, гексахлорплатината, гексахлорстанната, гексанитрокобальтата и др. [16]. Однако состав осадков многих осаждаемых соединений зависит от условий проведения реакции, поэтому возникает необходимость переведения осадков в соединения вполне определенного состава. Многие методы при невысокой точности либо слишком сложны, либо малодоступны, однако и самые лучшие методы анализа применимы лишь в определенных условиях.

2.2.2. Титриметрические методы

Титриметрические методы определения цезия не имеют широкого применения из-за малой специфичности. Все они являются в большинстве случаев косвенными методами, основанными на предварительном осаждении цезия в виде малорастворимых солей.

Среди титриметрических методов особое место занимает комплексометрическое титрование [16].

2.2.3. Фотометрические методы

Фотометрическое определение цезия основано на образовании им окрашенных соединений и измерении оптической плотности полученного раствора. Возможности метода зависят от характера взаимодействия цезия с аналитическими реагентами. Однако в настоящее время не найдены избирательно действующие реагенты, образующие с цезием комплексные соединения, обладающие устойчивостью, необходимой для фотометрического определения. Те немногочисленные методы определения, которые существуют (такие, как фотометрическое определение цезия с дипикриламином, с гексанитрогидразобензолом, с тетраиодовисмутовой кислотой и т.д.), большого практического значения не имеют.

2.2.4. Электрохимические методы.

Электрохимические методы, также как и фотометрические, не отличаются селективностью [16].

Спектральные методы определения цезия (эмиссионный спектральный анализ, эмиссионная пламенная фотометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия) входят в группу физических методов анализа, характеризующихся высокой чувствительностью и избирательностью по отношению к цезию.

Наибольшее развитие получила пламенная фотометрия, которая стала одним из основных методов в аналитической химии цезия. Также широкое применение получил метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа позволяет идентифицировать цезий и проводить полуколичественный анализ. Интенсивность рентгеновского характеристического излучения не зависит от характера соединения, в котором находится цезий в анализируемом образце и мало зависит от присутствия в этом образце других элементов. При облучении анализируемого образца монохроматическим рентгеновским излучением более высокой энергии, чем критический потенциал возбуждения атомов цезия, появляется характеристическое рентгеновское излучение и появляются фотоэлектроны. Исследование спектрального состава флуоресценции позволяет определить содержание цезия в исследуемом образце [16].

2.3. Радиометрические методы анализа

В отличие от методов анализа, основанных на химических свойствах веществ, методы, связанные с применением радионуклидов, базируются на свойствах атомных ядер. Наличие в исследуемом материале какого-либо радионуклида во многих случаях позволяет не только установить присутствие соответствующего элемента, но и оценить его содержание в образце.

К *радиометрическим* относятся те виды анализа, в которых качественное и количественное определение проводится только на основании изменения радиоактивности без разложения пробы и других химических операций.

Важнейшими преимуществами данного метода анализа являются низкие пределы обнаружения и независимость результатов определения от наличия других (нерадиоактивных) веществ. Универсальность этого метода обусловлена наличием радиоактивных нуклидов почти для всех элементов периодической

системы.

При разработке методов анализа, основанных на использовании радионуклидов, подбирают такие условия, при которых систематические погрешности малы. В этом случае рассеяние результатов анализа будет определяться только случайными погрешностями. Для того, чтобы убедиться, что систематические погрешности отсутствуют, рекомендуется использовать образцовые вещества, которые могут содержать или известное количество радионуклида, или известное количество нерадиоактивных веществ.

Точность методов анализа, основанных на использовании радионуклидов, примерно такая же, как точность других аппаратных методов анализа (спектрофотометрия, спектроскопия и др.).

Наиболее широко среди аналитических методов, основанных на использовании радионуклидов: используют методы: основанные на знании исходной удельной активности вещества. Определение содержания вещества по известной *удельной активности* универсальный способ использования радионуклидов в радиометрических методах анализа. При выполнении обычных химических операций изотопный состав элементов практически не меняется. Поэтому, если оказалось, что активность (например, регистрируемая активность) образца равна I , то, зная его удельную активность $I_{уд}$, можно найти массу образца m_x :

$$m_x = I / I_{уд} \quad (1)$$

С помощью формулы (1) можно рассчитать предел обнаружения вещества, меченного радионуклидом, m_{min} . Подставляя в (1) значение минимальной регистрируемой активности I_{min} , которую можно надежно измерить, получаем:

$$m_{min} = I_{min} / I_{уд} \quad (2)$$

Если удельная активность $1_{уд}$ отнесена к единице массы элемента в образце, то с помощью формулы (2) можно найти предел обнаружения элемента. Предел обнаружения элемента можно понизить, используя образцы с более высокой удельной активностью. Чем ниже содержание анализируемого образца в пробе, тем более высокая удельная активность требуется для анализа. Точность определения массы вещества по формуле (1) зависит от точности измерения активности препарата I и удельной активности $I_{уд}$, поэтому обе эти величины следует определять одинаково тщательно.

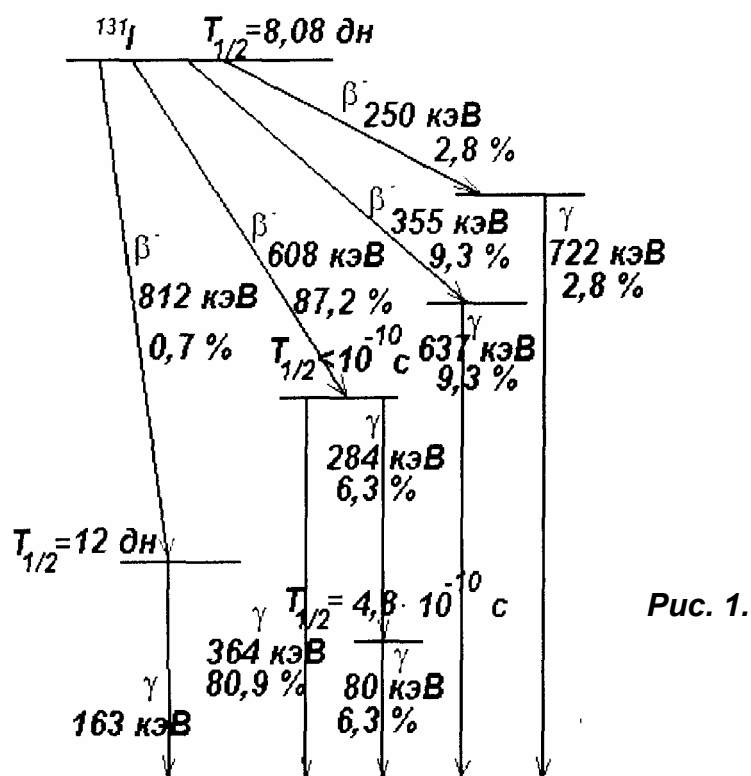


Рис. 1. Схема распада ^{131}I

2.4. Проблема определения состава природной и техногенной плеяды химических форм иода

Иод-один из важнейших микроэлементов. По данным Виноградова [21]. Среднее его содержание в морской воде составляет -50 мкг/мл.

Радиоактивный ^{131}I относится к наиболее опасным продуктам деления, загрязняющим окружающую среду [22, 23, 24]. ^{131}I имеет высокий выход при делении тяжелых ядер тепловыми нейтронами (табл. 1), сравнительно большой период полураспада (~8,08 сут.) и относительно высокие энергии (β - и γ -излучения (рис. 1); он способен мигрировать по звеньям биоцепей и накапливаться в щитовидной железе человека Иод обладает высокой химической активностью, образует летучие соединения, что затрудняет удаление ^{131}I из отходов радиохимических производств.

Поведение иода в окружающей среде определяется как путями и формами поступления радиоактивного иода, так и физико-химическим состоянием его стабильного носителя.

Таблица 1. Важнейшие нуклиды иода.

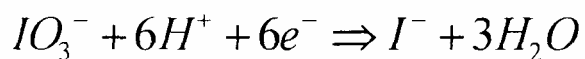
Радионуклид	Период полураспада	Выход при делении урана тепловыми нейтронами, %
¹²⁵ I	60 сут	-
¹²⁶ I	12,8сут	-
¹²⁷ I	Стабильный (100%)	-
¹²⁸ I	25 мин	-
¹²⁹ I	1,7*10 ⁷ лет	10
¹³⁰ I	12,3ч	-
¹³¹ I	8,08 сут	2,93
¹³² I	2,4ч	4,38
¹³³ I	20,8ч	6,62
¹³⁴ I	52 мин	8,06
¹³⁵ I	6,7ч	6,45
¹³⁶ I	24 сек	6

2.4.1. Источники поступления радиоактивного иода в окружающую среду

Радионуклиды иода могут поступать в окружающую среду в результате ядерных испытаний, при удалении радиоактивных отходов атомной промышленности и судов с ядерными энергетическими установками и в случаях аварийных ситуаций [25 - 27], причем физико-химические формы радиоиода могут отличаться от форм существования стабильного иода [28-30].

При ядерных взрывах в атмосфере в момент образования радиоактивного облака основную долю радиоиода составляет иодид. В атмосфере под действием окислительно-восстановительных процессов в парообразных и аэрозольных фракциях возможно изменение валентности иода с образованием различных химических форм [29]. И(и в этом случае на долю молекулярного иода и иодида в аэрозолях приходится 90-95% общего количества радиоиода. При подземных испытаниях радиоиод попадает в атмосферу только в парообразном состоянии [29]. В выбросах из ядерных реакторов в атмосферу радиоиод обнаружен в парогазовой и аэрозольной формах, а также в виде йодистого метила [31]. Известно, что наряду с неорганическими формами в отходах радиохимических производств присутствуют соизмеримые количества органических соединений [28]. По-видимому, соединения иода с высшей степенью окисления неустойчивы и легко восстанавливаются до иодата, а молекулярный иод диспропорционирует до иодида и иодата. Так Силлен [32]

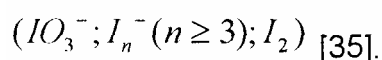
показал, что $E_{\text{IO}_3^-}$ в морской воде равновесное отношение для реакции:



должно составлять $10^{13,5}$.

2.4.2. Исследования в области методов определения радиоиода

Необходимо отметить, что столь заметное содержание радиоактивного иода в окружающей среде не могло не привлечь к себе внимание радиохимиков. Для определения содержания радиоактивного иода в различных образцах окружающей среды активно разрабатывается большое число современных высокоэффективных методов анализа: электрохимических [33], масс-спектрометрических [34], причем особое внимание уделяется именно наличию химических форм иода, отличных от иодида.



Интерес к данной области исследований возрос, особенно после аварии на ЧАЭС в апреле 1986 года, когда большое количество радиоактивных веществ было выброшено в атмосферу и, спустя буквально несколько суток, влияние Чернобыльской трагедии проявились практически во всех странах Европы и Азии. Так, Мишра [36] сообщает, что впервые радиоактивность, обусловленная аварией на ЧАЭС, была зарегистрирована в Индии 13 мая, хотя первые радиоактивные образцы были собраны еще 2 мая с бортов советского самолета, прилетевшего в Индию. В Финляндии [37] после аварии на ЧАЭС выпадение радионуклидов происходило более неоднородно, чем до нее.

В условиях выпадения радиоактивных осадков невозможно, основываясь лишь на данных по активности, оценить накопление радионуклидов в человеческом организме и, следовательно, определить радиационную дозу. В связи с этим повсеместно стал проводиться анализ питьевой воды и продуктов питания на предмет содержания в них особо радиотоксичных нуклидов [38].

Практически сразу после аварии на ЧАЭС начали проводиться работы по созданию эффективного способа ликвидации вырвавшихся в окружающую среду радионуклидов. Как уже отмечалось выше, особый интерес привлек к себе именно ^{131}I .

На данный момент можно говорить о том, что эффективный способ сбора, концентрирования и захоронения радиоактивных нуклидов иода создан и проверен не только теоретически, но и на практике - с использованием

модельных систем [1-2, 39-41]. Но использование данного способа должно быть основано на знании качественного и количественного состава той смеси химических форм иода, которая образуется в процессе испарения на воздухе расплавленного иодида цезия. Решению данного вопроса и посвящена данная работа.

3. Экспериментальная часть

3.1. Приборы и оборудование, исходные вещества

3.1.1. Приборы и оборудование, приготовление исходных растворов

Для снятия спектров поглощения растворов иода в бензоле использовали регистрирующий спектрофотометр EPS-3T фирмы HITACHI.

Растворы для градуировочного графика готовили, используя иод марки «ч.д.а.» и бензол марки «ч.д.а.».

Раствор иодида цезия готовили из препарата иодида цезия марки «ос. ч.»; раствор иодата калия готовили, используя иодат калия марки «ч.д.а.». Раствор серной кислоты был приготовлен из фиксанала. В качестве экстрагента использовали бензол марки «ч.д.а.».

В качестве измерителя скорости потока воздуха использовали ареометр, который предварительно градуировали.

В качестве охлаждающей смеси, применяемой для осаждения иода из воздушного потока, служила смесь льда и хлорида натрия в примерном соотношении по массе 2:1 ($t^{\circ} = -22^{\circ}\text{C}$). 3.1.2. Исходные нерадиоактивный и радиоактивный препараты иодида цезия.

В работе использовали препарат иодида цезия марки «ос.ч.». Для проверки наличия в исходном препарате сорбированной воды порции препарата высушивали в сушильном шкафу при 200°C , а затем охлаждали в эксикаторе над хлоридом кальция. Оказалось, что потеря массы практически отсутствует (менее 0,001 % по массе).

Для приготовления иодида цезия, меченного иодом-131, поступали следующим образом. В кварцевую чашку помещали раствор Na^{131}I без носителя требуемой активности (обычно на уровне 5-10 МБк), немного дистиллированной воды и вносили в чашку порцию нерадиоактивного иодида цезия. Далее чашку нагревали на песочной бане до полного растворения иодида цезия, а затем полученный раствор осторожно упаривали досуха.

3.1.3. Градуировка ареометра.

В качестве источника воздуха служила воздушная сеть Химического факультета. Для градуировки ареометра была использована тщательно вымытая бюретка емкостью 25 мл с отводом в нижней ее части. К отводу подсоединяли источник воздуха, а к носику бюретки - резиновая груша, содержащая смесь воды и пенообразующего вещества. Далее включали ток воздуха так, чтобы ареометр

показывал скорость пропускания в 1 деление шкалы. Затем сжимали грушу, выпуская при этом пенную пленку в объем бюретки. Пленка поднималась вверх по бюретке, и, в момент прохождения ею отвода, включали секундомер. Далее секундомер выключали при прохождении пленкой определенного деления бюретки. Опыт повторяли 10 раз. Далее по формулам

$$\bar{V}_1 = \frac{\sum \frac{\Delta V}{\Delta t}}{10}; \quad \Delta \bar{V}_1 = \frac{t_{9, \pm 0,95} \cdot S_{\bar{V}_1}}{\sqrt{10}}; \quad t_{9, \pm 0,95} = 2,262$$

находили значение скорости потока воздуха, соответствующее одному делению шкалы ареометра. Данные градуировки и вычисления приведены в табл.2.

Таблица 2. Градуировка ареометра

Δt , с	2,31	1,44	1,37	1,50	1,35	1,41	1,25	1,47	1,47	1,63
ΔV , мл	23	14	14	14	14	14	14	14	14	14
V_i , мл/с	9,97 5	9,72 2	10,21 9	9,33 3	10,37 0	9,92 9	11,200	9,524	9,52 4	8,589
$V_i=9,8\text{мл/с}; S_{V_i}=0,694\text{с}; \Delta V_i=0,5 \text{ мл/с};$										

Таким образом, одно деление шкалы ареометра соответствует скорости потока воздуха $(9,8 \pm 0,5)$ мл/с ($s = 5\%$).

3.2. Изучение сублимации анализируемого образца.

В качестве модельных систем использовали кварцевые пробирки длиной 18 см и внутренним диаметром 20 мм. Исходный кварц не размягчается до 1400°C . В нижнюю часть такой пробирки помещали содержащуюся в маленькой кварцевой пробирочке длиной 1,5 см и внутренним диаметром 4 мм навеску иодида цезия и вносили пробирку с навеской в большую кварцевую пробирку с боковым выходом (рис.2). Сверху в кварцевую пробирку вставляли резиновую пробку, снабженную кварцевой трубкой, через которую в пробирку подавали воздух со скоростью 10 мл/с.

Прошедший через кварцевую пробирку воздух далее попадал к холодильнику - стеклянному спиралевидному змеевику, погруженному в охлаждающую смесь, в котором должен был оседать иод, испарившийся из пробирки. Далее дно большой пробирки нагревали пламенем газовой горелки при температуре, не более чем на $20\text{-}30^\circ\text{C}$ превышающей температуру плавления CsI (632°C) и при температуре, близкой к температуре кипения иодида цезия ($1200\text{-}1250^\circ\text{C}$), в течение различного времени.

Во время нагревания препарат CsI плавился и расплав приобретал ярко-красный цвет. Небольшая часть исходного материала возгонялась и оседала на внутренних стенках большой пробирки. После завершения нагревания внутренний объем пробирки

охлаждали до комнатной температуры в токе воздуха.

Далее змеевик отделяли от прибора, вводили в него или небольшое количество 3%-го раствора NaOH (для поглощения сконденсировавшегося иода) или вымывали собравшийся иод бензолом. Во всех случаях жидкость из змеевика тщательно переносили в мерную колбу на 25 мл. Далее радиометрически или спектроскопометрически определяли содержание десублимировавшихся веществ в препарате, полученном в холодильнике.

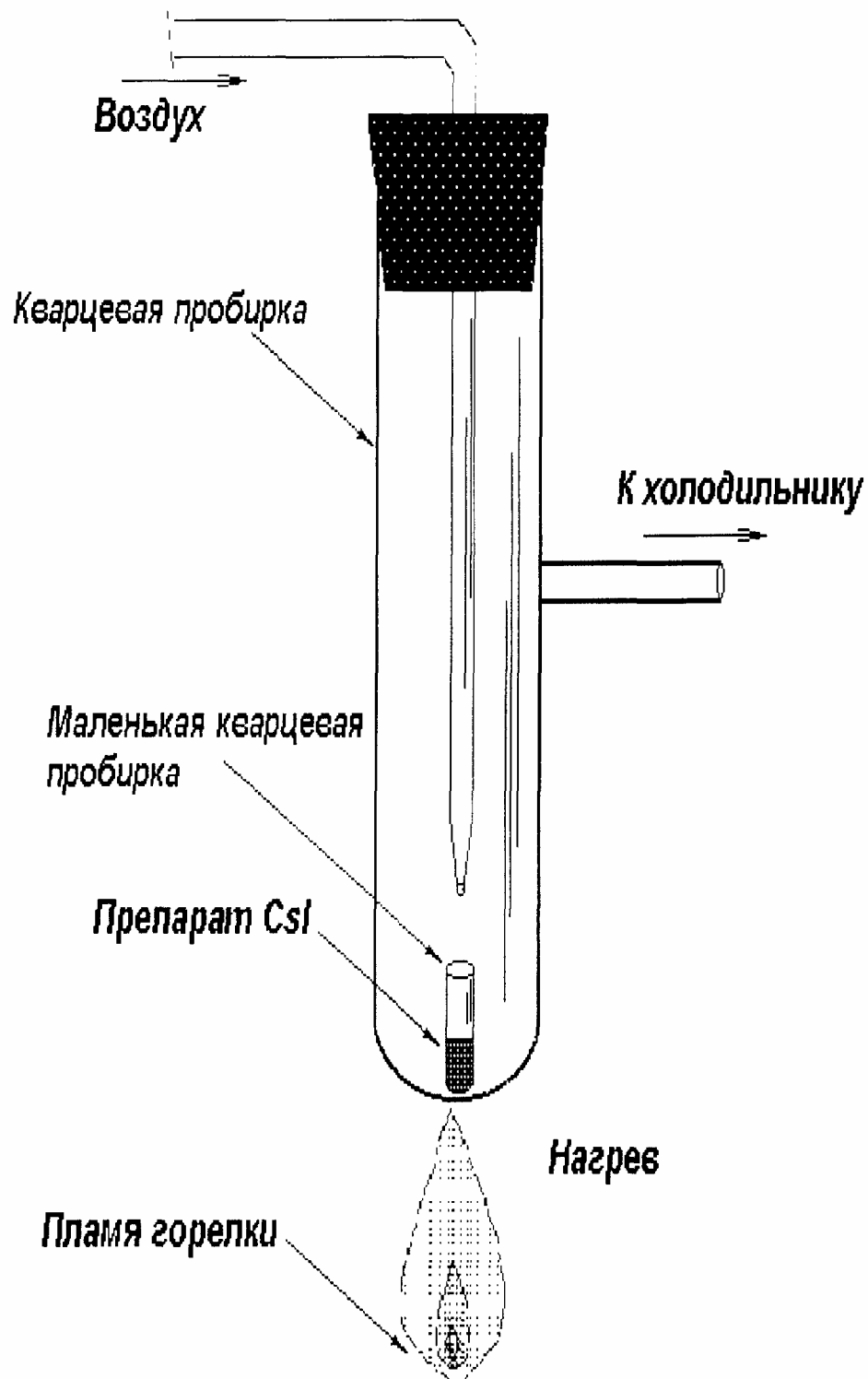


Рисунок 2. Схема прибора для изучения сублимации CsI.

3.3. Анализ продуктов реакции.

3.3.1. Определение содержания свободного иода

Содержание элементного иода проводили двумя методами: спектрофотометрически и радиометрически.

3.3.1.1. Спектрофотометрическое определение

Для спектрофотометрического определения элементного иода было решено растворить полученный иод (осевший в змеевике) в бензоле, а затем определять оптическую плотность полученного раствора с использованием спектрофотометра, так как элементный иод имеет хорошо выраженный максимум поглощения в бензоле при $\lambda=500$ нм. Для получения бензольного раствора иода многократно промывали змеевик маленькими порциями бензола (-0,2 мл) и собирали полученный раствор в мерную колбу (25 мл). Было предположено, что в маленькой пробирке элементный иод отсутствует, так как при температурах, использованных для нагревания исходных препаратов CsI, весь элементный иод должен находиться в парогазовой фазе. Далее собранный раствор иода доводили в мерной колбе бензолом до метки и снимали спектр поглощения в кювете длиной $l=5,01$ см относительно чистого бензола. Результаты измерения оптической плотности полученных растворов приведены в табл.4.

Таблица 4. Результаты определения оптической плотности бензольных растворов иода

Номер образца	Оптическая плотность полученного бензольного раствора иода
1	1.31
2	0.49
3	0.49
4	0.99
5	1.55
6	1.23

Из данных табл. 4 видно, что значения оптической плотности растворов иода лежат в интервале 0,3 - 1,5 ед. Для определения концентрации данных растворов были измерены оптические плотности растворов с заданным содержанием иода, а затем построен градуировочный график в данном интервале значений оптической плотности. Согласно литературным данным, значение коэффициента экстинкции для бензольных растворов иода равно 520 см·л/моль. Для того, чтобы в кювете длиной 5,01 см получить раствор иода с оптической плотностью 0,3 и 1,5 ед., необходимо в 25 мл бензола растворить

29,2 и 146,2 мг иода соответственно. Для построения градуировочного графика были приготовлены растворы с концентрацией иода $1,15 \cdot 10^{-4}$, $2,30 \cdot 10^{-4}$, $3,45 \cdot 10^{-4}$, $4,60 \cdot 10^{-4}$, $6,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Затем была измерена их оптическая плотность при $\lambda = 500$ нм. Результаты измерений приведены в таблице 5.

Таблица 5. Данные для построения градуировочного графика

Номер колбы	Концентрация иода в колбе, $\cdot 10^3$ моль/л	Оптическая плотность
1	1,15	0,30
2	2,30	0,60
3	3,45	0,90
4	4,60	1,22
5	6,00	1,51

Эти данные были обработаны с использованием МНК:

$$A(\text{ед.}) = 2560 \cdot C(\text{моль/л}) + 0,02 \text{ ед.} \quad (r=0.9993) \quad (3)$$

График и рассеяние точек показаны на рисунке 2

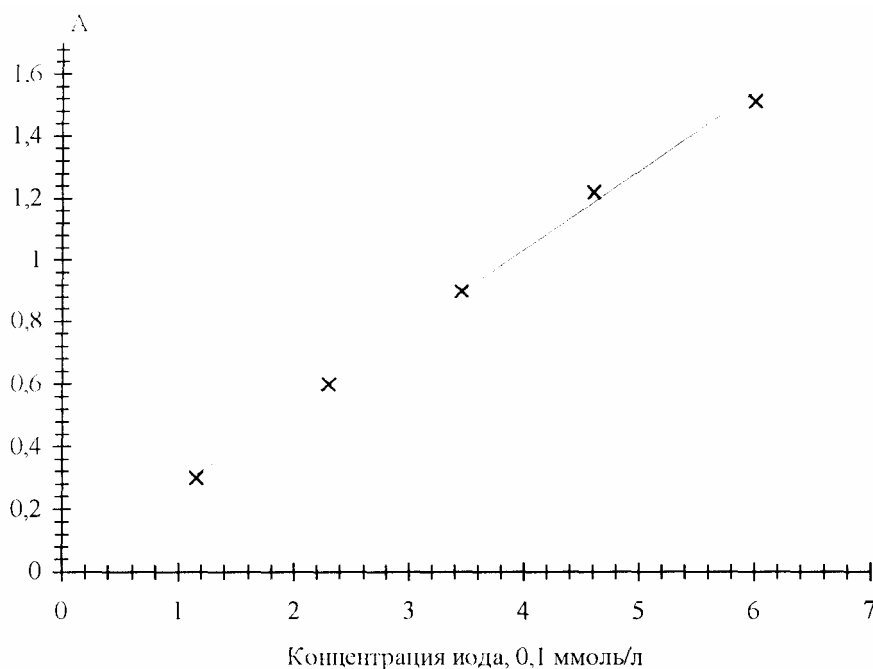


Рис. 2. Градуировочный график

Далее с использованием градуировочного графика были определены концентрации исследуемых образцов иода и процент исходного CsI , который в результате нагревания при температуре $1250-1300^\circ\text{C}$ перешел в форму элементарного иода. Результаты приведены в табл.6.

Таблица 6. Масса элементарного иода, образовавшегося при температуре 1250-1300 °С

Номер образца*	Масса иодида цезия, подвергнутая нагреванию, мг	Масса выделившегося иода, мг	Масса иодида цезия, перешедшего при нагревании в иод, в % от исходной
1	59,2	1,6	5,6
2	224,2	0,58	0,5
3	240,3	0,58	0,5
4	436,1	1,2	0,6
5	415,1	1,9	0,9
6	413,0	1,5	0,7

* - номера образцов указаны в соответствии с таблицей 4.

3.3,1.2. Радиометрическое определение.

Для радиометрического определения процента CsI, преобразующегося в процессе нагревания в элементарный иод, в исходный препарат была введена метка (^{131}I без носителя). Для этого небольшое количество CsI растворили в воде и прилили к полученному раствору раствор радионуклида. Далее высушили полученный раствор на воздухе и отобрали точно взвешенные количества полученной радиоактивной соли во флаконы для жидкостного сцинтилляционного счета, где их растворили в небольшом количестве воды, добавили сцинтиллятор и, согласно методике, измерили активность этих образцов. Далее рассчитали удельную активность препарата иодида цезия. Данные определения удельной активности приведены в таблице 7.

Таблица 7. Измерение удельной активности препарата CsI

Номер флакона	1	2	3	4	5
Масса Cs ^{131}I , мг	69,4	27,0	35,3	37,5	27,2
Содержание иода, мг	33,9	13,2	17,2	18,3	13,3
Скорость счета, имп/мин с вычетом фона	109462	4305	55521	59644	44404
Удельная скорость счета, 10^6 имп/(1г иода*мин)	3,289	3,264	3,220	3,256	3,342
$\langle I_{\text{уд}} \rangle = (3,3 \pm 0,3) \cdot 10^6$ имп/(мин*1г иода)					

В расчете на 1 мг иода удельная активность препарата составила 55 ± 5 имп/с.

Далее нагревали взвешенное количество меченого CsI, как было описано в пункте 2, охлаждали систему. Иод, осевший на стенках змеевика, собирали 0,05 М раствором NaOH во флакон для регистрации радиоактивности.

Затем качественно определяли присутствие иодид- и иодат-ионов в полученном растворе, добавляя подкисленный раствор нитрата серебра. Во всех случаях выпадения осадка не наблюдалось, что указывало на отсутствие иодид- и иодат-ионов. Далее к полученному раствору приливали сцинтиллятор и по методике измеряли активность препарата. Далее, используя формулу (1), определяли массу полученного иода и процент CsI, перешедший при нагревании в элементный иод. Результаты этого анализа приведены в таблице 8.

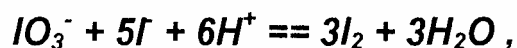
Таблица 8. Данные радиометрического определения иода

Номер образца	Масса исходного CsI, мг	Время нагревания, мин	Скорость счета полученного бензольного раствора иода, имп/мин(без фона)	Масса образовавшегося иода, мг	Масса CsI, перешедшего при нагревании в иод, в % от исходной
1	132,7	12	1260	0,38	0,3
2	114,6	30	748	0,23	0,4
3	118,9	30	890	0,27	0,5
4	135,1	5	916	0,27	0,4
5	139,6	5	754	0,23	0,3
6	106,7	1	654	0,21	0,2
7	98,0	1	845	0,26	0,3
8	121,4	1	755	0,23	0,3

3.3.2. Определение содержания иодат-ионов.

В ранее проведенных исследованиях [41] указывается, что количество иодат-ионов, получающееся при данных условиях, очень мало и едва ли превышает $1 \cdot 10^{-4}$ г. Если учесть, что содержание иодида цезия в прокаленном образце составляет по приближенным оценкам порядка 0,1 г, то становится ясно, что определить иодат при тысячекратном избытке иодида непросто. Объемным и весовым анализом это сделать невозможно. Поэтому на данном этапе работы была поставлена цель разработать методики спектрофотометрического и радиометрического определения содержания иодат-ионов в образцах, а затем сравнить полученные с помощью данных методик результаты.

Спектрофотометрическое определение. В связи с тем, что непосредственно иодат-ионы спектрофотометрически определить невозможно, была поставлена задача разработать максимально эффективный способ определения содержания иодата цезия в образцах с использованием имеющихся в распоряжении средств. Выработанная методика заключалась в следующем. В связи с тем, что в смеси присутствуют иодид и иодат цезия ориентировочно в соотношении 1000:1, и они могут взаимодействовать между собой с выделением иода



было решено воспользоваться этим свойством системы, подкисляя раствор препарата, а затем экстрагируя выделившийся иод бензолом и определяя по оптической плотности полученного раствора его концентрацию. При этом уникальность системы иодид-иодат очевидна: количество выделившегося иода в 6 раз больше, чем исходного иодата. При этом предел обнаружения иодата ограничен лишь свойствами прибора, служащего для регистрации оптической плотности растворов. Теоретически, данный спектрофотометр может зарегистрировать оптическую плотность минимально 0,03 ед. с погрешностью 33%, что соответствует массе определяемого иодата $4 \cdot 10^{-6}$ г при условии 100%-ного химического выхода в наших условиях анализа ($\epsilon=520$, $l=5,01$ см). Однако химический выход ограничен особенностями экстракционного равновесия, равновесным содержанием иода в растворе, константой реакции.

Запишем уравнение Нернста для полуреакции восстановления иодат-иона до иода:

$$E_r = E_{IO_3^-/I_2}^0 - 0.071 \cdot pH$$

Учтя, что

$$E^0_{I^-/I_2} = 0,621 \text{ В, и } E^0_{IO_3^-/I_2} = 1,162 \text{ В,}$$

решим это уравнение и найдем, что иодат восстанавливается иодидом при $pH < 6,5$.

Для определения систематической погрешности, вносимой стадиями восстановления и экстракции в результат определения иодата данным методом, были проведены исследования модельных образцов с известным содержанием иодата. Методика состояла в следующем. Аликвотную часть раствора KIO_3 переносили в колбу на 100 мл, приливали 10 мл воды 2 мл раствора CsI , 2 мл раствора серной кислоты. Далее к раствору добавляли 5 мл бензола и экстрагировали выделившийся иод в течение 10 минут на механическом лабораторном вибраторе. Экстракцию повторяли 5 раз, обновляя при этом экстрагент. Полученные растворы отделяли от водной фазы на делительной воронке, сливали в мерную колбу (25 мл) и измеряли их оптическую плотность. Результаты определения приведены в табл. 9.

Таблица 9 Результаты спектрофотометрического определения иодат-ионов

Номер опыта	Исходная масса иодата в колбе, мг	Оптическая плотность полученного бензольного раствора иода	Масса иодата, мг
1	0,1	0,25	0,090
2	0,05	0,13	0,047
3	0,01	0,04	0,0075

Как видно из данных таблицы 9, минимально мы можем определить $1 \cdot 10^{-5}$ г $CsIO_3$ с погрешностью 25%, а погрешность, вносимая предварительными стадиями анализа, не превышает 10%.

Далее по выработанной методике определяли содержание иодата цезия в образцах. Результаты приведены в табл. 10.

Таблица 10. Содержание иодата в образцах

Номер образца	Масса исходного иодида цезия, мг	Оптическая плотность полученного бензольного раствора иода	Масса иодата, образовавшегося при нагревании, мкг	Масса иодида цезия, перешедшего в иодат при нагревании, в % от исходной
1	51.1	0,05	16,3	0,027
2	132,7	0,13	55,0	0,035
3	114.6	0,08	37,7	0,024

4 118,9	0,08	31,4	0,020
5 135,1	0,13	51,9	0,033
5 139,6	0,12	45,6	0,029

3.3.2.2. Радиометрическое определение.

Радиометрическое определение содержания иодата в образцах проводилось следующим образом. Первоначально была измерена фоновая активность, среднестатистическое значение которой за 20 часов составило 16,5 Бк. Далее был приготовлен препарат CsI, меченный иодом-¹³¹I и измерена его удельная активность, как это было описано в пункте 3.3.1.2. Значение удельной активности составило 1,524 кБк/мг иода.

Было решено провести определение иодата в образцах CsI, подвергнутых нагреванию при 650°C и в препаратах с известным содержанием KIO₃. Для этого в первом случае нерадиоактивные образцы растворили в воде в колбах на 25 мл и внесли туда точно взвешенное количество радиоактивного иодида цезия. При допущении, что содержание CsIO₃ в образцах не превышает 1%, была рассчитана удельная активность препарата» Далее отобрали по 10 мл полученного раствора в 2 колбы, прилили туда по 1 мл 0,05М раствора серной кислоты и по 5 мл бензола. Затем в течение 10 минут проводили экстракцию выделившегося при восстановлении иодата иода. Далее органическую фазу, содержащую иод, отделили от водного раствора. Повторили экстракцию при тех же условиях еще 3 раза. Затем полученный раствор иода в бензоле перенесли во флакон для измерения активности и измерили ее. Зная удельную активность, с использованием формулы 1 рассчитали содержание иода в препарате и далее массу CsI, перешедшего при нагревании в иодат. Результаты приведены в табл. 11.

Таблица 11, Определение иодата

	Масса Csl в колбе	Скорость счета без фона	Масса иода	Масса иодата	%
	495,5	142,2 Бк	2,03 мг	0,41 мг	0,07
	495.5	168.6	2,42	0,48	0,08

Для определения иодата в препаратах с известным содержанием поступали следующим образом. Приготовленный препарат р/а Csl с удельной активностью 199,8 Бк/мг иода растворили в воде в колбе на 25 мл. Далее в 6 разных колб перенесли определенное количество раствора иодата калия (C=212,6 мкг/мл) и добавили туда по 0,2 мл раствора р/а Csl, по 0,5 мл раствора серной кислоты и по 1 мл бензола. Далее поступали так же, как это было описано выше. Затем рассчитывали экспериментально определенное содержание KIO_3 в образцах. Результаты приведены в табл. 12.

Таблица 12. Результаты определения содержания KIO_3

Номер колбы	Масса иодата калия в колбе, мкг	Скорость счета, Бк	Масса выпавшего иода, мг	Масса иодата, мкг	%
1	10,63	5,6	9,45	88,9 ^	-> 9'.^
2	10,63	5,2	8,80	82,8 -	-» ^4
3	21,26	11,9	20,11	94,6 .-	--> 20, ^
4	21,26	10,8	18,28	86,0 -	^ ^,2^
5	51,02	22,1	37,35	73,2 d-	^J7/33'
6	51,02	25,8	43,57	85,4 6.	"> ij^b't

4. Обсуждение результатов

Выполненные спектрофотометрические и радиометрические определения массы свободного иода и иодат-ионов, образующихся при пропускании над нагретым иодидом цезия воздуха, показали, что при температурах иодида цезия в интервале 650-1200°C наблюдается частичное окисление иодид-ионов кислородом воздуха (с возможным параллельным образованием пероксида, оксида и гидроксида цезия). Доля окисленных иодид-ионов возрастает с ростом температуры.

Судя по полученным результатам, при температуре немного (не более чем на 20-30 градусов) выше температуры плавления иодида цезия, взаимодействия кислорода с расплавом практически не наблюдается, а окисление иодид-ионов происходит только в момент плавления поликристаллического образца иодида цезия.

На это указывает, в частности, хорошее совпадение определенных количеств собранного в холодильнике иода при временах пропускания воздуха, различающихся в 10 раз (1 мин и 10 мин). То, что окисление иодид-ионов до свободного иода происходит только в момент плавления, можно объяснить активированием иодид-ионов, расположенных на поверхности кристаллов, в момент их плавления.

Если при температуре около 650°C массовая доля окисленных до свободного иода иодид-ионов мала и составляет около 0,02%, то при повышении температуры до 1200°C она возрастает приблизительно в 100 раз и достигает 1-2%. Поэтому можно ожидать, что при реальном аварийном выбросе радионуклидов в воздушную среду доля иода, оказавшегося в трудносорбируемой форме свободного иода, составит до нескольких процентов от массы всего иода, имевшегося в исходном материале.

В работе использована оригинальная методика определения содержания иодат-ионов в иодиде, представляющая собой вариант метода изотопного разведения. Методика основана на том, что к водному нейтральному раствору образца иодида известной массы, содержание иодат-ионов в котором невелико, добавляют точное массовое количество иодида с известной удельной активностью. Далее раствор подкисляют, а образовавшийся за счет реакции между иодидом и иодатом свободный иод экстрагируют, например, бензолом. Содержание иода в экстрактах определяют радиометрически или спектрофотометрически.

По полученным результатам с учетом общей массы иодида в анализируемой пробе(исходной и добавленной с радиоактивностью) и стехиометрии реакции образования иода из иодата и иодида рассчитывают массу иодат-ионов в анализируемом материале.

Данная методика была сначала апробирована на модельных системах, в которых содержание иодида и иодата было заранее известно. Установлено, что точность определения иодата в модельных системах, содержащих малые количества иодата не ниже 90-92%.

С использованием этой методики установлено, что в образцах, прогретых немного выше температуры плавления, содержание иодата ниже 0,001%, а в образцах, прогретых при температуре около 1200°C, оно составляет около 0,07-0,09%.

5. Выводы

С использованием спектрофотометрии и радиометрии (радионуклид иод-131) изучено окисление иодид-ионов CsI потоком воздуха при двух температурах, одна из которых была чуть выше температуры плавления иодида цезия и составляла около 650°C, а другая была равна 1200-1250°C. Установлено, что при температуре 650 °C идет окисление до свободного иода и происходит практически только в момент плавления исходных кристаллов. В этом случае иодат-ионов не обнаруживается. При температуре около 1200-1250°C наблюдается окисление иодид-ионов как до свободного иода, так и до иодат-ионов, причем доля иодид ионов окисленных до свободного иода, составляет несколько массовых процентов: а до иодат ионов – на уровне нескольких сотых долей процента.

6. Список литературы

1. Михеев Н.Б., Кулюхин С.А., Каменская А.Н., Румер И.А., Казакевич М.З., Новиченко В.Л. // Радиохимия. 1994. Т.36. №4. С. 340-345.
2. Михеев Н.Б., Кулюхин С.А., Румер И.А. // Радиохимия. 1994. Т.36. №4. С. 350-353.
3. Мелихов И.В., Михеев Н.Б., Новиченко В.Л., Бердоносков С.С. // Коллоидный журнал. 1996. Т. 58. №1. С. 54-61.
4. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.Н. / Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат. 1957. С. 747-748.
5. Мустафин И.С., Фрумина И.О., Интелиатор М.Д., Ковалева В.С. / Органические реактивы для определения неорганических ионов. Ассортимент реактивов на иод. М.: НИИТЭХИМ. 1968. С. 43.
6. Кольтгоф И.М, Количественный анализ. М.: Госхимиздат. 1948. С.328.
7. Петрашень В. И, Объемный анализ. М.: Госхимиздат. 1946. С. 164.
8. Кольтгоф И.М., Стенгер В.А. Объемный анализ. М.: Госхимиздат. 1952. Т. 2. С. 337-427.
9. Кольтгоф И.М., Стенгер В.А. Объемный анализ. М.: Госхимиздат. 1952. Т. 2. С. 73-260.
10. Белявская Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М.: МГУ. 1991. С. 147-149.
11. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: Высшая школа. 1989. Т.2. С. 78-79.
12. Brode W.R. Chemical Spectroscopy. 2nd ed. John Wiley and Sons. Inc. New York. 1952. P. 211.
13. Колориметрические методы определения неметаллов. М: ИЛ. 1963. С. 329-344.
14. Божевольнов Е.А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия. 1966. С. 373-375.
15. Кольтгоф И.М. Полярография. М.: Госхимиздат. 1948. С. 309-315.
16. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Аналитическая химия рубидия и цезия. М.: Наука. 1975, С. 62-147.
17. Справочник химика. М.: Химия. 1964. Т. 2. С. 178.
18. Риман Р., Читянец И. Неорганическая химия. М.: Мир. 1971. Т. 1. С.131.
19. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т.2. С.

235.

20. Реми Г. / Курс неорганической химии. М.: Мир. 1972. Т. 1. С. 778.
21. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука. 1967.
22. Распределение, кинетика обмена и биологическое действие радиоактивных изотопов иода. / Сб. статей под ред. Ильина Л.А., Москалева Ю.И. М.: Медицина. 1970 г.
23. Bartonicek V., Habersbergerova A., Sistek I. // *Jaderna energie*. 1975, №21. С. 244.
24. Tsurlovits M., Vock H. // *Atomkernenergie*. 1974. №23. S. 153.
25. Нелепко Б.А. Ядерная гидрофизика. М.: Атомиздат. 1970.
26. Шведов В.П., Патин С.А. / Радиоактивность океанов и морей. М.: Атомиздат. 1968.
27. Radioactivity in the marine environment. Washington, Nat. Acad. Sci., 1971.
28. Громов В.В., Спицын В.И. / Искусственные радионуклиды в морской воде. М.: Атомиздат. 1975.
- 29 Шулепко З.С. / К вопросу о формах нахождения иода-131 в атмосфере и некоторых методах его улавливания, М.: Гидрометеоиздат. 1972. С. 12.
- 30 Sugawara K., Terada K. // *J. Earth Sci. Nagoya Univ*. 1957. № 5. P 81.
31. Carrit D.E. // The effects of atomic radiation on oceanography and fishers. Washington, Nat. Acad. Sci.-Nat. Res. Council. 1957. Publ 551. P.60.
- 32 Силлен Л.Г. Океанография. М.: Прогресс. 1965. С. 428.
33. Севастьянов А.Э., Мартемьянов С.А., Графов Б.М. // *Электрохимия*. 1990. Т. 26. №10. С. 1219-1224.
34. Wimschneider A., Neumann K G // *Fresenius J. Anal. Chem*. 1995. №353. P. 191-196,
35. Пайк Ж., Берд Г., Дево Дж., Клейнберг Г., Кауенг. Радиохимия хрома, мышьяка, кадмия и галогенов. М.: Мир. 1964. С. 166-169.
36. Mishra U.C. // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art*. 1990. Vol. 138. № 1. P. 119-125.
37. Рахола Т. // *Радиохимия*. 1996. Т. 38. № 4. С. 371-374.
38. Ajdacic N., Martic M, // *J. Radioanal, Nucl. Chem. Art*. 1989. Vol. 131. №2. С. 311-317.
39. Михеев Н.Б., Кулюхин С.А., Каменская А.Н., Румер И.А., Новиченко В.Л.,

Мелихов И.В., Бердоносков С.С. / Способ улавливания радиоаэрозолей и парогазовой фазы. Патент РФ № 2084977 от 22.05.1995г.

40. Михеев Н.Б., Кулюхин С.А., Каменская А.Н., Румер И.А. // Радиохимия. 1995. Т.37. № 4. С. 363-365.

41. Бердоносков С.С., Ситова М.А. // Радиохимия. 1997. Т. 39. № 4. С. 342-343.