

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ТПЭ И РЗЭ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ИЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОСЛЕ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

© 2022 г. О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: Lubovfirsova@mail.ru

Получена 30.11.2021, после доработки 19.04.2022, принята к публикации 25.04.2022

Рассчитаны радиационные нагрузки и составы твердых фаз при выделении ТПЭ и РЗЭ из растворов, образующихся при переработке ОЯТ. При сорбции из слабоконцентрированных растворов под действием высоких радиационных нагрузок в верхней части сорбционной колонны происходит разрушение сорбента до 30% от первоначальной емкости. Гидроксидные формы железа, хрома, алюминия и никеля переходят из твердой в жидкую фазу и образуют под действием высоких радиационных нагрузок гелеобразные осадки, которые запирают сорбционную колонну. При элюировании алюминий вымывается в зоне ТПЭ и образует с ДТПА протонированный комплекс, который выпадает в осадок при комнатной температуре. Этот осадок в необогреваемых соединительных линиях установки может приводить к запырению разделительных колонн.

Ключевые слова: вытеснительная комплексообразовательная хроматография, катионит, редкоземельные элементы, железо, хром, алюминий, очистка, разделение, поглощенная доза, разрушение.

DOI: 10.31857/S0033831122060089, **EDN:** MFWWKN

ВВЕДЕНИЕ

Для разделения близких по свойствам веществ широкое распространение получили хроматографические методы, в частности, вытеснительная комплексообразовательная хроматография (ВКХ). Впервые данный метод был успешно использован для разделения и выделения индивидуальных природных редкоземельных элементов (РЗЭ) [1,2]. Особое значение метод ВКХ приобрел при решении задачи выделения в чистом виде радиоактивных РЗЭ и трансплутониевых элементов (ТПЭ) из растворов, образующихся от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

С 1970-х гг. метод ВКХ начал применяться в СССР для выделения ^{147}Pm [3, 4]. В 1975 году на ПО «Маяк» была изготовлена опытно-промышленная хроматографическая установка (ОПХУ-1) об-

щим объемом 229 л (табл. 1) для выделения ТПЭ и осколочных РЗЭ из растворов, образующихся в результате переработки ОЯТ. В 1989 г. хроматографическая установка была модернизирована (табл. 1).

Обе хроматографические установки с успехом использовались для выделения как ^{147}Pm , так и радионуклидов Sm и Am , а также ^{151}Sm [5–9].

Однако в 2017 г. при проведении работ на ОПХУ по реализации международного проекта по созданию искусственного источника антинейтрино на основе высокочистого диоксида ^{144}Ce при элюировании разделяемой смеси раствором 0.0509 моль/л диэтиленetriаминпентаацетата (ДТПА) сначала произошло запираение первой колонны. Проподимость колонны была восстановлена путем промывки колонны снизу вверх и выгрузке из нее гелеобразной массы черно-коричневого цвета. Затем происходило последовательное запираение раздели-

Таблица 1. Установки для выделения ТПЭ и осколочных РЗЭ из растворов, образующихся в результате переработки ОЯТ

Номер колонны	1975–1984, опытно-промышленная установка ОПХУ-1, объем 229 л			1989, модернизированная установка ОПХУ, объем 282 л		
	Н, см	Диаметр, см	V, л	Н, см	Диаметр, см	V, л
1	200	22.4	80.8	250	25.3	126
2	200	20.0	62.8	250	20.3	81.0
3	200	20.0	62.8	250	14.7	42.4
4	200	10.0	15.7	250	9.8	18.9
5	200	5.0	3.9	250	6.6	8.6
6	200	2.54	1.0	250	4.7	4.4
7	200	2.54	1.0	204	2.54	1.0
8	200	2.54	1.0	203	1.6	0.4

тельных колонн. В результате не удалось получить чистый препарат ^{144}Ce , и проект не был реализован. Причины запыриания как сорбционной, так и разделительных колонн были неясны.

Цель настоящей работы – выявление причин, приводящих к запырианию колонн. В связи с этим необходимо оценить дозовые нагрузки и происходящее при этом разрушение сорбента, исследовать процессы, проходящие на хроматографических колоннах при выделении ТПЭ и РЗЭ из высокоактивных растворов, образующихся при переработке ОЯТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 представлены параметры установок для выделения ТПЭ и осколочных РЗЭ из растворов, образующихся в результате переработки ОЯТ на ПО «Маяк». Установки были изготовлены из нержавеющей стали и снабжены рубашками для обогрева.

Подготовка исходных растворов, предназначенных для сорбции РЗЭ и ТПЭ, включает в себя гидроксидное и оксалатное осаждение РЗЭ и ТПЭ из растворов от переработки ОЯТ с последующим растворением, разрушением оксалатов азотной кислотой и упариванием. Полученный таким образом концентрат разбавляют водой так, чтобы сумма однозарядных катионов (H^+ , Na^+ , K^+) не превышала концентрации 1 моль/л.

В табл. 2 и 3 приведены составы сорбционных растворов. Раствор 1 был получен при однократном оксалатном осаждении и использовался при

реализации международного проекта в 2017 г. Для сравнения приведен состав раствора 2 при выделении ^{147}Pm и ТПЭ в 1989 г., который был получен при двукратном оксалатном осаждении. Растворы примерно такого состава использовались на установках ОПХУ-1 и ОПХУ с 1975 по 1992 гг. Растворы 1 и 2 отличаются тем, что концентрация ТПЭ и РЗЭ в растворе 2 примерно в 15 раз выше, чем в растворе 1.

Радиохимический состав определялся с помощью γ -спектрометрии, химический – с помощью эмиссионной масс-спектрометрии по методикам ПО «Маяк».

Первая колонна установки ОПХУ была заполнена монодисперсным сульфокатионитом Токем 308 зернения 545 мкм в водородной форме, а в разделительных колоннах использовали аналогичный катионит зернения 220 мкм в никелевой форме. После проведения сорбции для удаления однозарядных катионов и перевода смолы в никелевую форму проводили промывку раствором 0.05 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. В качестве элюента использовали раствор 0.0509 моль/л ДТПА, pH 7.5. Сорбцию и элюирование проводили при температуре 70°C. Скорость сорбции и элюирования составляла 4 мл/(мин·см² поперечного сечения колонны).

Разделение элементов в лабораторных условиях проводили на стеклянных колонках высотой 80 см и сечением 2.1 (сорбционная) и 0.53 см² (разделительная колонка). В работе также использовали монодисперсный сульфокатионит Токем 308 зернения

Таблица 2. Химический состав сорбционных растворов

Компонент	Раствор 1, 2017 г.	Раствор 2, 1989 г.
Al (мг/л)	42.9	24.2
Fe (мг/л)	368.6	223
Cr (мг/л)	40.0	19.4
La (мг/л)	143.9	1306
Ce (мг/л)	319.0	2468
Pr (мг/л)	131.9	1210
Nd (мг/л)	460.6	6774
Pm (мг/л)	25.9	33.9
Sm (мг/л)	68.3	1452
Eu (мг/л)	9.6	155
Gd (мг/л)	2.5	145
Y (мг/л)	71.0	968
Am (мг/л)	105.7	465
Cm (мг/л)	10.6	46
HNO ₃ (моль/л)	0.715	0.82
Na (моль/л)	0.0298	0.097
K (моль/л)	0.0252	-

Таблица 3. Радиохимический состав сорбционного раствора 1 (2017 г.)

Элемент	Концентрация, Ки/л
¹⁴⁴ Ce	64.3
¹⁴⁴ Pr	64.3
¹⁴⁷ Pm	22.2
²⁴¹ Am	0.363
¹⁵⁴ Eu	0.718
¹⁵⁵ Eu	0.324
¹³⁷ Cs	0.027
¹²⁵ Sb	0.079

545 мкм в сорбционной колонне и 220 мкм в разделительной колонне. Условия сорбции и разделения были аналогичны производственным. Состав разделяемой смеси приблизительно соответствовал раствору 1, в котором Cm и Am были заменены на Но, а вместо Pm использовали Sm.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчет состава твердой фазы. При полном насыщении ионита в колонне для случая простого ионного обмена распределение концентраций ио-

нов РЗЭ, ТПЭ и водорода в твердой фазе определяется соотношениями (1) и (2):

$$1 = \sum \bar{x}_{M_i} + \bar{x}_H + \bar{x}_{Na}, \quad (1)$$

$$\sum K_{M_i-H} \cdot Q^2 \cdot \frac{[M_i]}{[H]^3} \cdot \bar{x}_H^3 + \left(1 + K_{Na-H} \cdot \frac{[Na]}{[H]}\right) \cdot \bar{x}_H - 1 = 0 \quad (2)$$

где $[M_i]$, $[Na]$, $[H]$ – концентрация трехвалентных элементов (An, Ln, Al, Cr, Fe), Na и H в растворе, г-экв/л, соответственно; \bar{x}_{M_i} , \bar{x}_{Na} , \bar{x}_H – содержание компонентов в сорбенте в долях от емкости; K_{M_i-H} , K_{Na-H} – концентрационные константы ионного обмена [10, 11]; Q – объемная емкость катионита, г-экв/л.

Расчет поглощенных сорбентом доз при проведении хроматографических процессов проводили, используя соотношение (3) [12–14].

$$D_c = k \frac{(\sum A_i \cdot p_i) \cdot \tau}{m_c} \cdot \left(\frac{m_c N_c}{m_c N_c + m_p N_p} \right), \quad (3)$$

где D_c – поглощенная сорбентом доза, Гр; k – коэффициент пересчета, равный 3.584×10^6 , г-Гр/(Вт·ч); τ – время контакта, ч; N_c , N_p – электронная плотность сорбента и раствора соответственно, электрон/г; m_c , m_p – масса сорбента и раствора соответственно, г; $\sum A_i p_i$ – суммарное энерговыделение смеси радионуклидов, Вт; p_i – удельное энерговыделение i -го радионуклида, Вт/Ки; A_i – активность i -го радионуклида, Ки.

Разрушение сорбента в процентах (γ_c) рассчитывали по формуле (4) из полученных нами ранее [15] экспериментальных данных по изменению емкости катионита КУ-2 в зависимости от поглощенной дозы (рис. 1).

$$\gamma_c = \left(\frac{Q_0 - Q_D}{Q_0} \right) \times 100, \quad (4),$$

где Q_0 – исходная емкость катионита, г-экв/л; Q_D – емкость катионита при поглощенной сорбентом дозе D_c , г-экв/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении работ на ОПХУ по реализации международного проекта по созданию источника антинейтрино на основе ¹⁴⁴Ce в 2017 г. при проведении операции сорбции необходимо было разбавле-

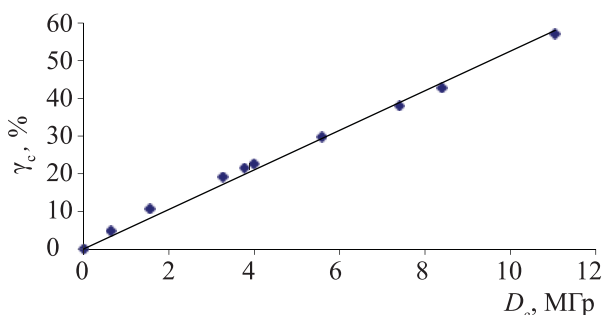


Рис. 1. Разрушение сорбента КУ-2 в зависимости от поглощенной дозы [15].

ние исходного раствора до кислотности 0.7 моль/л (в 2.3 раза). Объем аппарата для сорбции составлял всего 700 л. Длительность каждой операции подготовки раствора (разбавления) составляла около 7 ч. Затем еще 7 ч длилась операция сорбции. Таких операций разбавления потребовалось 4. Общий объем сорбционного раствора составил 3030 л, в нем содержалось 4.1 кг РЗЭ и ТПЭ, что составило 30–40% от общей емкости катионита в сорбционной колонне. По окончании сорбции для перевода катионита в форму удерживающего иона проводили никелевую промывку. В связи с тем что загрузка колонны была неполной, потребовалось 1.5 м³ децинормального раствора Ni(NO₃)₂. Длительность операции составила 15 ч, и еще 2 ч ушло на водную промывку. Таким образом, общее время операций сорбции составило свыше 3 сут, после чего начинали операцию элюирования.

Состав твердой фазы по завершении операции сорбции, рассчитанный по уравнениям (1) и (2), приведен в табл. 4. Для сравнения приведен также состав фаз при сорбции из более концентрированного раствора 2 (1989 г.).

Из анализа уравнения (2) следует, что содержание в смоле ионов водорода будет тем меньше, а

содержание РЗЭ тем больше, чем выше константа ионного обмена и чем выше соотношение трехзарядных и однозарядных катионов $[\sum M_i]/[H]^3$. Как следует из табл. 4, для раствора 2 $[\sum M_i]/[H]^3$ равно 0.606, а для раствора 1 – 0.151. Поэтому сумма концентраций однозарядных катионов в смоле при сорбции из раствора 1 на 11% выше, чем при сорбции из раствора 2.

Соотношение суммы РЗЭ и ТПЭ к сумме примесных элементов $\sum(Ln+An) : \sum(Al+Fe+Cr)$ в растворе 1 составляет примерно 1, а в растворе 2 – около 20. Несмотря на то, что константа обмена K_{M-H} для РЗЭ и ТПЭ в 2–3 раза выше, чем для железа, хрома и алюминия [10, 11], при сорбции из раствора 1 на сорбенте примесные элементы (Al, Cr и Fe) занимают около 20% емкости смолы. Поэтому в данном случае РЗЭ и ТПЭ суммарно занимают меньше 50% общей емкости катионита.

В то же время при сорбции из более концентрированного раствора (сорбционный раствор 2) примесные элементы занимают меньше 2% емкости смолы, а сумма РЗЭ на сорбенте занимает почти 80% его общей емкости. Сорбция из более концентрированных растворов способствует увеличению производительности установки и улучшает эффективность разделения вследствие реализации большего числа тарелок.

Во время длительной операции сорбции сорбент, находящийся в колонне, подвергся значительному радиационному воздействию. При расчете поглощенной сорбентом дозы учитывали активности ¹⁴⁴Ce, ¹⁴⁴Pu и ¹⁴⁷Pm; вклад остальных радионуклидов составлял менее 1%. При операциях по разбавлению исходного раствора и промывке сорбента для расчета дозы использовали формулу (3) для статических условий. Для расчета поглощенной

Таблица 4. Распределение концентраций в фазах при сорбции из сорбционных растворов различной концентрации

Компонент	Состав жидкой фазы, моль/л		Состав твердой фазы, % от емкости	
	раствор 1, 2017 г.	раствор 2, 1989 г.	раствор 1, 2017 г.	раствор 2, 1989 г.
Al	1.59×10^{-3}	8.99×10^{-4}	3.6	0.30
Fe	6.58×10^{-3}	3.97×10^{-3}	15.0	1.32
Cr	7.69×10^{-4}	3.72×10^{-4}	1.9	0.14
$\sum(Ln+An)$	9.41×10^{-3}	1.07×10^{-1}	48.8	79.00
HNO ₃	7.15×10^{-1}	8.23×10^{-1}	27.2	16.52
Na	2.98×10^{-2}	9.68×10^{-2}	1.6	2.72
K	2.52×10^{-2}	–	1.8	–

дозы в динамическом процессе сорбции учитывали в среднем половинную нагрузку на сорбент.

На рис. 2 приведены расчетные данные по разрушению сорбента по длине колонны (2017 г., ПО «Маяк»), в табл. 5 – дозы, полученные сорбентом в зависимости от заполнения колонки, а в табл. 6 – дозы и разрушение сорбента при различных операциях.

Суммарная доза, полученная сорбентом, распределяется по высоте колонки (табл. 5, рис. 2) составляет 5.49 МГр. Максимальную дозу получает сорбент, находящийся в верхней части колонны. Разрушение сорбента при проведении собственно процесса сорбции (рис. 2, кривая 1), составляет 7.3%. Общее разрушение сорбента (кривая 2) составляет 28.8%. «Ступеньки» на кривой потери емкости в зависимости от длины колонны обусловлены остановками процесса для загрузки следующей порции исходного раствора (первые 4 «ступеньки») и операцией промывки сорбента по завершении сорбции (пятая «ступенька»). Высокая поглощенная доза, полученная сорбентом, обусловлена проведением вспомогательных операций, когда отсутствует движение сорбционной полосы по колонке. При подготовке раствора и промывке сорбент получает 75% от общей поглощенной дозы (табл. 6).

При элюировании на границе раздела зоны элюента с рН 7–8 и разделяемых компонентов примес-

Таблица 5. Расчетная поглощенная сорбентом доза на первой колонке в зависимости от заполнения

Заполнение колонки, %	Поглощенная доза D_c , МГр
0.0	1.55
4.6	2.33
9.3	2.42
13.9	2.51
18.5	2.60
23.2	3.33
27.8	3.42
32.4	3.51
37.1	4.24
41.7	4.33
46.3	4.42
51.0	4.51
55.6	5.24
60.2	5.33
64.9	5.43
70.2	5.49

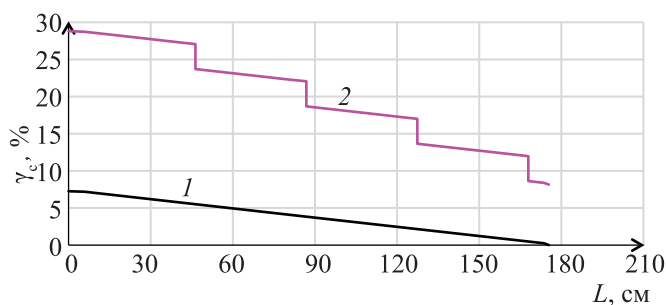


Рис. 2. Зависимость разрушения сорбента по длине колонны сверху вниз (2017 г., ПО «Маяк»); 1 – разрушение сорбента при сорбции, 2 – общее разрушение сорбента.

ные элементы Fe, Cr, Al, а также Ni кроме катионной образуют гидроксидные и метагидроксидные формы, которые сорбируются по механизму физической адсорбции, зависящей от величины сорбционной поверхности. Вследствие значительного разрушения сорбента в верхней части колонны эти формы переходят в жидкую фазу. В условиях ионизирующего излучения при поглощенных дозах свыше 10^4 Гр система становится неустойчивой, происходит образование гелеобразных осадков [16], которые запирают сорбционную колонну. Кроме того, под действием радиации может происходить радиационно-химическое восстановление многих ионов металлов до металлических форм, что приводит к образованию коллоидных растворов [17–19], которые в условиях радиации неустойчивы, коагулируют и также могут выпадать в осадок.

Таким образом, запираание первой колонны связано с воздействием радиации и выпадением гелеобразных осадков вследствие разрушения сорбента во время сорбции.

При элюировании раствором 0.0509 моль/л ДТПА, как показано в эксперименте, проведенном в лаборатории (рис. 3), катионные формы железа в основном вымываются перед удерживающим

Таблица 6. Разрушение (γ_c) и поглощенные дозы (D_c), полученные сорбентом во время различных операций (2017 г.)

Операция	Поглощенная доза D_c , МГр	Разрушение сорбента γ_c , %
Подготовка раствора	2.55	13.4
Сорбция	1.38	7.3
Промывки	1.55	8.1
Суммарная поглощенная доза	5.49	28.8

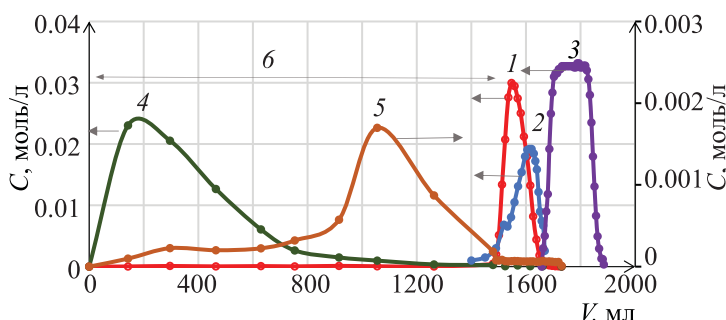


Рис. 3. Вымывание алюминия (1), железа (4) и хрома (5) при выделении РЗЭ и ТПЭ на Ni (6)-форме катионита КУ-2 с использованием элюента 0.0509 моль/л ДТПА; 2 – Ho(Am, Cm), 3 – Nd.

ионом, а катионные формы хрома – вместе с удерживающим ионом. Алюминий (кривая 1, рис. 3) вымывается в зоне гольмия (кривая 2) и ТПЭ. Максимальная концентрация алюминия достаточно высока и составляет 0.03 моль/л.

Алюминий с ДТПА образует два вида монокомплексов: средние состава MeA ($\lg K = 18.7$) и протонированные состава MeHA ($\lg K = 4.3$) [20–22]. При использовании в качестве элюентов ДТПА pH элюатов составляет 2.0–2.2. При таком значении pH алюминий находится в основном в виде протонированного комплекса. При 70°C этот комплекс хорошо растворим, а при комнатной температуре он выпадает в осадок; осадок аморфный, белого цвета.

На ОПХУ-1 соединение колонн осуществлялось с помощью байонетных соединений на вакуумных шлангах. Объем таких соединительных линий между колоннами составлял всего около 50 мл. При прохождении элюатов через такие соединения они не успевают охладиться. На модернизированной ОПХУ длина каждой соединительной металлической линии между колоннами свыше 10 м и объем более 2 л. Поэтому в необогреваемых соединительных линиях колонн этой ОПХУ выпадают осадки комплексоната алюминия, которые и запирают разделительные колонны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Причинами, приводящими к запырению колонн при выделении ТПЭ и РЗЭ из растворов, образующихся после переработки ОЯТ, являются высокие радиационные нагрузки на сорбент, которые обусловлены длительностью операций сорбции из слабоконцентрированных растворов (более 3 сут). Основные нагрузки сорбент получает при вспомо-

гательных операциях, связанных с подготовкой раствора и промывками.

Для уменьшения времени сорбции и снижения радиационных нагрузок на сорбент необходимо готовить сорбционные растворы с концентрацией по РЗЭ и ТПЭ не менее 15 г/л и сокращать время дополнительных операций. При неполной загрузке сорбционной колонны для сорбции использовать никелевую форму катионита.

Во избежание выпадения осадков комплексонатов алюминия следует минимизировать объем соединительных линий разделительных колонн хроматографической установки и делать их обогреваемыми.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Спеддинг Ф.Г., Пауэлл Дж.Е.* // Редкоземельные металлы: сб. статей / Под ред. Л.Н. Комиссаровой и В.Е. Плющева. М.: Иностранная литература, 1957. С. 179–188.
2. *Спеддинг Ф.Г., Пауэлл Дж.Е., Уилрайт Е.Дж.* // Редкоземельные металлы: сб. статей / Под ред. Л.Н. Комиссаровой и В.Е. Плющева. М.: Иностранная литература, 1957. С. 176–178.
3. *Гелис В.М., Маслова Г.Б., Чувелева Э.А.* // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 1. С. 55.
4. *Гелис В.М., Маслова Г.Б.* // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 5. С. 436.
5. *Kharitonov O.V., Chuveleva E.A., Firsova L.A.* // Radiochemistry. 1998. Vol. 40. N 2. P. 132.

6. Гелис В.М., Харитонов О.В., Фирсова Л.А. Козлитин Е.А., Милютин В.В., Шадрин А.Ю. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2013. № 3. С. 65.
7. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Яковлев Н.Г., Фадеев С.В. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2016. № 3. С. 52.
8. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. Милютин В.В., Кудрявцева С.П., Некрасова Н.А., Кононенко О.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16, № 3. С. 291.
9. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17, № 2. С. 279–284.
10. Boyd G.E. // *J. Phys. Chem.* 1978. Vol. 82, N 25. P. 2704.
11. Инцеди Я. *Применение комплексонов в аналитической химии*. М.: Мир, 1979. 348 с.
12. Егоров В.Е., Новиков П.Д. *Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы*. М.: Атомиздат, 1965. 400 с.
13. Пикаев А.К. *Современная радиационная химия*. М.: Наука, 1985. 376 с.
14. Тулупов П.Е. *Стойкость ионообменных материалов*. М.: Химия, 1984. 232 с.
15. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Назаров П.П., Глазунов П.Я. // *ЖФХ*. 1981. Т. 55, № 2. С. 412.
16. Шиян Л.Н., Меринова Л.Р., Кайканов М.И. // *Современные проблемы науки и образования*. 2013. № 1. С. 453.
17. Еришов Б.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. № 1. С. 1.
18. Еришов Б.Г. // *Успехи химии*. 1997. Т. 66, № 2. С. 103.
19. Еришов Б.Г. // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45, № 3. С. 20.
20. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants*. Vol. 1: Amino Acids. New York: Plenum, 1974.
21. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants*. New York: Plenum, 1989. Vol. 6. 2nd Suppl.
22. Смит Р.М., Мартелл А.Э. *База данных NIST: Critical Selected Stability Constants of Metal Complexes [электронный ресурс]*. Стандартная справочная база данных. CD-ROM. Gaithersburg, MD: Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology, US Dept. of Commerce, 2004.