#### = ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ =

УДК 541.11:541.127:542.61

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СУЛЬФОКАТИОНИТА КУ-2\*8 В КОНТАКТЕ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ИЗОХОРНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2019 г. А. С. Емельянов<sup>1, 2</sup>, А. В. Родин<sup>1, 2, \*</sup>, Е. В. Белова<sup>2, \*\*</sup>, В. Л. Виданов<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>ΦБУ "Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности", ул. Малая Красносельская, 2/8, корп. 5, Москва, 107140 Россия
 <sup>2</sup>ΦГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,

Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

енинский проспект, 51, корп. 4, тоскви, 1190711 оссия

<sup>3</sup>Акционерное общество "Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара", ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

и А.А. Бочвири, ул. Гогови, 5и, Москви, 12503

\*e-mail: rodin@secnrs.ru \*\*e-mail: bl174@bk.ru

Поступила в редакцию 12.07.2018 г. После доработки 17.10.2018 г. Принята к публикации 24.10.2018 г.

Изучена термическая стабильность смесей катионита KУ-2\*8 с 4 и 12 моль/л азотной кислотой в изохорных условиях методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Определено, что теплота взаимодействия катионита KУ-2\*8 с 4 и 12 моль/л азотной кислотой при температурах менее 200°С составляет 310–320 и 1730–1890 кДж/кг соответственно. Отмечена двустадийность процесса тепловыделения для смесей катионита KУ-2\*8 с азотной кислотой в исследуемом диапазоне температур. Показано негативное влияние облучения на термическую стабильность катионита KУ-2\*8 контакте с 4 моль/л азотной кислотой в изохорных условия, приводящее к расширению температурной области протекания экзотермических процессов, 60–180°С при поглощенной дозе 2 МГр, вместо 110–185°С для необлученных образцов, и увеличению значения теплового эффекта до 430 кДж/кг.

*Ключевые слова:* КУ-2\*8, ДСК, термическая стабильность, изохорные условия **DOI:** 10.1134/S0044185619060111

#### введение

Катионит КУ-2\*8 относится к группе сорбентовсополимеров стирола с дивинилбензолом (рис. 1) и является сильнокислотным катионитом.

Он широко применяется благодаря химической, механической и термической устойчивости, в частности в качестве перспективного сорбента редкоземельных элементов при переработке апатитовых руд [1, 2]. Также рассматривается возможность применения сульфокатионитов для целей выделения и разделения трансурановых элементов [3–7]. В рамках разрабатываемой технологии переработки СНУП топлива реакторной установки БРЕСТ для разделения Ат-Ст предложено использовать вытеснительную хроматографию под давлением [8]. В качестве носителя в хроматографическом процессе используется сильнокислый катионит типа КУ-2\*8.

Окислительные процессы с участием органических сорбентов и азотнокислых сред, сопровождаемые выделением газообразных продуктов и повышением давления в сорбционном оборудовании, представляют повышенную пожаровзрывоопасность, они уже не раз являлись причинами аварий на радиохимических предприятиях. Разгерметизация оборудования представляет повышенную опасность в связи с возможным выходом радиоактивных веществ в окружающую среду. Основное количество аварий связано с использованием анионообменных смол [9, 10], меньше – с использованием катионитов [11]. Для обоснования безопасности технологических процессов, в том числе определения безопасных условий при обращении с ионообменными материалами на радио-



Рис. 1. Структурная формула сорбента КУ-2\*8.



Рис. 2. Внешний вид герметизируемого тигля.

химических предприятиях необходимы сведения об их термической стабильности, в том числе в контакте с окислителями [12–14].

Термическую стабильность катионитов исследовали ранее как в водородной форме [15–17], так и в контакте с азотной кислотой [18, 19]. Было показано, что при 110°С наблюдается потеря веса сульфокатионитов КУ-1 и КУ-2, обусловленная удалением воды, а также происходит десульфирование с участием остаточной воды в катионите и образование серной кислоты. Повышение температуры до 150 и 185°С приводит к накоплению не только серной, но и сернистой кислот. Было отмечено, что водородные формы катионитов менее устойчивы, чем соответствующие соли [15]. Нагрев в открытом сосуде смесей катионитов (КУ-2,КРФ, DOWEX-HCR-S) с азотной кислотой концентрацией 3-8 моль/л до температур 130-140°С сопровождается слабым газовыделением и незначительным тепловыделением [12].

Данных по устойчивости при повышенных температурах сульфокатионитов в контакте с азотной кислотой в изохорных условиях, необходимых для оценки безопасности хроматографического процесса разделения америция и кюрия, практически нет. В литературе приведены лишь отрывочные сведения, что при нагреве в автоклаве смесей катионитов (КУ-2, его аналога DOWEX-HCR-S и КРФ) с азотной кислотой концентрацией 7.8 моль/л при температурах 130-135°С наблюдались небольшие экзотермические эффекты (саморазогрев на 15-30°С) без резкого повышения давления в реакционном сосуде [12]. Выдержка в закрытой установке при температуре 90-96°С в течение 24 ч смесей органического катионита SuperLig 644 с 5 моль/л азотной кислотой показала отсутствие опасностей, связанных с накоплением твердых частиц, нестабильностью твердых веществ или образованием экзотермических соединений, однако возможна умеренная опасность генерации газа [18]. При проведении процесса разделения Ат-Ст сорбент получает значительные радиационные повреждения, которые меняют как его физические, так и химические свойства [4], что также необходимо учитывать при проведении оценки безопасности технологического процесса [13].

С целью изучения окисляющей способности азотной кислоты на сорбент КУ-2\*8 в изохорных условиях, в том числе на радиационно-деградированный катионит, и определения тепловых эффектов взаимодействия были проведены эксперименты с использованием дифференциальносканирующей калориметрии в герметизируемых тиглях.

# МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для предварительной оценки потенциальной опасности системы катионит—раствор азотной кислоты в изохорных условиях рассчитана теплота взаимодействия компонентов с применением программного средства СНЕЕТАН [20]. Энтальпию образования мономерного звена сорбента рассчитывали с применением метода групп Бенсона [21]. При этом руководствовались принципом максимальной величины тепловыделения, для чего оптимизировали конечный состав продуктов реакций, позволяющий получить наибольшее значение.

Для исследований термической стабильности сульфокатионита в контакте с азотной кислотой в закрытом аппарате сорбент промывали раствором азотной кислоты (с концентрацией 4 и 12 моль/л) со скоростью 50 колоночных объемов в час в течение 30 мин и после отбирали образец (совместно с водной фазой) из колонки, который помещали в герметизируемый тигель. Термограммы исследуемых образцов в изохорных условиях определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре ДСК-500.

Использовали стальные тигли, герметизируемые с помощью тефлоновой и алюминиевой прокладок (рис. 2). Масса тигля вместе с прокладками составляла 1.190—1.220 г, масса навески исследуемой системы — до 20 мг. Образцы нагревали со скоростями: 1 или 5 градусов в минуту в интервале 50—250°С. В качестве образца сравнения (эталона) использовали пустой тигель. Печь ДСК (термоблок) продували воздухом с фиксированным расходом (54 мл/мин). Использовали только данные экспериментов, в которых изменение массы тигля с образцом не превышало 0.5 мг.

Для первичной обработки данных ДСК экспериментов и расчета тепловых эффектов взаимодействия, использовали специализированное программное обеспечение TSS фирмы ЗАО Химинформ [22]. Все экспериментально определенные параметры взаимодействия приведены на единицу



**Рис. 3.** Тройная диаграмма с изолиниями по энергиям тепловыделения 1000, 2000, 4000 кДж/кг, а также примерный состав исследуемой системы, отвечающий сорбенту, находящемуся в контакте с 4 моль/л азотной кислотой (треугольник вниз) и 12 моль/л азотной кислотой (звезда).

массы смеси катионита КУ-2\*8 с азотной кислотой соответствующей концентрации.

Для корректного расчета тепловых эффектов были получены экспериментальные базовые линии при нагреве пустого тигля с заданной скоростью. Сигнал измерительного блока калориметра, полученный в этих экспериментах, вычитали из сигнала для исследуемого образца.

Для оценки влияния облучения на термическую стабильность катионита КУ-2\*8 использовали ускоритель УЭЛВ-10-10-С-10 (ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН) с энергией электронов 8 МэВ. Облучение сорбента проводили в воде. Поглощенная доза составляла 3.2 кГр за один проход пробирки, закрепленной на вращающейся карусели, сквозь вертикально сканирующий пучок электронов. Полная поглощенная доза для исследованного образца составила 2 МГр.

Для дозиметрии использовали пленки сополимера с феназиновым красителем марки СОПД(Ф)Р–5/50 с диапазоном измеряемых поглощенных доз от 5 до 50 кГр фотонного и электронного излучения, изготовленные на ФГУП "ВНИИФТРИ". Дозиметр размером  $10 \times 30$  мм запаивали в полиэтиленовую пленку и опускали на тонкой проволоке в пробирку с дистиллированной водой. Для набора достаточной для измерения дозы пробирку пропускали сквозь пучок электронов 5–6 раз. Дозу определяли спектрофотометрически по оптической плотности пленки с помощью градуировочной таблицы.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Для количественной характеристики потенциальной опасности рассчитали максимально возможное тепловыделение при протекании экзотермической реакции взаимодействия катионита КУ-2\*8 и раствора азотной кислоты при различных соотношениях. Примеры рассмотренных реакций представлены на уравнении (1).

Получены данные по максимально возможному тепловыделению для смесей с различным соотношением компонентов в системе катионит КУ-2\*8 азотная кислота—вода. На основании этих результатов построена тройная диаграмма с изолиниями, отвечающим энергиям тепловыделения в 1000, 2000 и 4000 кДж/кг на которую нанесли область предполагаемых составов для смеси катионита с 4 и 12 моль/л азотной кислотой (рис. 3).

$$C_{18}H_{16}SO_{3}H_{T} + nHNO_{3*} \xrightarrow{n=1.5} 16.875C_{T} + 0.75N_{2r} + S_{T} + 4.5H_{2}O_{*} + 1.125CH_{4r}$$

$$C_{18}H_{16}SO_{3}H_{T} + nHNO_{3*} \xrightarrow{n=20} 12.25C_{T} + 3.5N_{2r} + S_{T} + 12.5H_{2}O_{*} + 5.75CO_{2r}$$

$$9N_{2r} + 17H_{2}O_{*} + 18CO_{2r} + 2HNO_{3*} + H_{2}SO_{4*}$$

Уравнение 1. Примеры реакций разложения сорбента в контакте с азотной кислотой, при которых выделяется наибольшее количество тепла в зависимости от количества азотной кислоты.

Как видно из представленного графика, эти смеси находятся в областях с потенциально значительным тепловыделением. Принимая во внимание оценочное значение теплоемкости рассматриваемых смесей на уровне 2—4 кДж/кг К, в случае быстрого выделения тепла реакций взаимодействия катионита КУ-2\*8 с растворами азотной кислоты (порядка 1500 кДж/кг для смесей с 4 моль/л азотной кислотой и порядка 3000 кДж/кг для смесей с 12 моль/л азотной кислотой) его будет достаточно для разогрева реагирующей смеси более чем на 300-600°С. Это приведет к значительному повышению давления за счет выделения газообразных продуктов реакции и испарения воды, что представляет опасность разрыва колонны. Таким образом эти составы требуют детального экспериментального изучения для установления реальных теплот взаимодействия сорбента КУ-2\*8 с азотной кислотой, температурных областей протекания экзотермических процессов, скоростей выделе-



**Рис. 4.** Изменение теплового потока при нагреве образцов КУ-2\*8 в контакте с 4 моль/л азотной кислотой в закрытом тигле со скоростями 1 и 5 К/мин, изменение скорости теплового потока при скорости сканирования 5 К/мин.

ния тепла и оценки возможности протекания неуправляемых экзотермических реакций в условиях их предполагаемого использования.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СУЛЬФОКАТИОНИТА В КОНТАКТЕ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ЗАКРЫТОМ АППАРАТЕ

Как показала термодинамическая оценка, при контакте сорбента с раствором 4 моль/л азотной кислоты возможно значительное тепловыделение, представляющее опасность для технологического процесса фракционирования Ат и Ст. Для оценки пожаровзрывоопасности в условиях закрытого аппарата были проведены исследования методом ДСК сорбента КУ-2\*8 в контакте с 4 моль/л азотной кислотой в закрытых тиглях.

Термограммы образцов сорбента КУ-2\*8 в контакте с 4 моль/л азотной кислотой в закрытых тиглях при скоростях нагрева 1 и 5 К/мин представлены на рис. 4.

В закрытом тигле для образца сорбента с 4 моль/л азотной кислотой экзотермический эффект начинается при температурах 110–120°С. Значения тепловых эффектов для различных скоростей нагрева очень близкие и составляют 310–320 Дж/г. Предварительно можно сделать вывод о протекании минимум двух последовательных процессов взаимодействия, что наблюдается графически по рис. 4, где для скорости нагрева образца 5 К/мин тепловой поток непрерывно увеличивается с нарастающей скоростью до значений температуры 150–160°С, после чего скорость снижается и снова увеличивается. Также можно прийти к выводу об отсутствии значимого количества параллельных конкурирующих процессов, обладающих различными теплотами, что приводило бы к разнице в определяемой суммарной теплоте взаимодействия при изменении скорости нагрева.

Таким образом можно полагать, что при нарушении температурного режима проведения технологического процесса фракционирования Am и Cm, которое может быть вызвано как подачей в рубашку колонны греющего пара в момент контакта сорбента KУ-2\*8 с азотной кислотой на операции перевода катионита в водородную форму, так и наличием не элюированных тепловыделяющих радионуклидов, возможно инициирование процесса окисления катионита азотной кислотой. В результате температура внутри сорбента будет повышаться за счет теплоты химического взаимодействия, при этом суммарный эффект должен зависеть и от характеристик теплообмена реагирующей среды со стенкой колонны.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ОБЛУЧЕННОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА В КОНТАКТЕ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ЗАКРЫТОМ АППАРАТЕ

Как было показано ранее [23, 24], при облучении сорбентов протекают физико-химические процессы, приводящие к их разрушению, при этом продукты деструкции потенциально могут взаимодействовать с окислителем при меньшей температуре, чем исходная смола. В связи с этим был исследован облученный сорбент при контакте с 4 моль/л азотной кислотой в условиях герметичного тигля. Термограмма для облученного до поглощенной дозы 2 МГр ускоренными электронами и необлученного образцов при контакте с 4 моль/л азотной кислотой в условиях герметичного тигля и скорости нагрева 5 К/мин представлена на рис. 5.

Как видно из приведенной термограммы тепловыделение при нагреве облученного катионита КУ-2\*8 происходит в более широком температурном диапазоне, чем для необлученного (рис. 4). Диапазон температур наблюдаемого экзотермического эффекта составляет 60-180°С вместо 110-185°С при скорости 5 К/мин. Пики на термограмме, соответствующие различным скоростьлимитирующим стадиям окислительно-восстановительного процесса, располагаются дальше друг от друга, благодаря чему их легко различить. Значение суммарного количества тепла в случае облученного сорбента примерно на треть выше теплоты реакции для необлученного сорбента, и составляет 430 Дж/г. Температура, при которой отмечается тепловыделения для облученного образца, значительно ближе к условиям предполагаемой нормальной эксплуатации рассматриваемой системы. Таким образом при проведении тепло-



Рис. 5. Изменение теплового потока при нагреве облученного до дозы 2 МГр (пунктирная линия) и необлученного (сплошная линия) образцов монодисперсного сульфокатионита в контакте с 4 моль/л азотной кислотой в закрытом тигле при скорости нагрева 5 К/мин.

физического расчета сорбционной колонны тепловыделение за счет взаимодействия азотной кислоты с деградированной смолой обязательно должно быть учтено.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СУЛЬФОКАТИОНИТА В КОНТАКТЕ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ЗАКРЫТОМ АППАРАТЕ

Для оценки пожаровзрывоопасности технологического процесса фракционирования Am и Cm с учетом нарушения, связанного с применением концентрированной азотной кислоты (12 моль/л) вместо разбавленной (4 моль/л) на операции перевода сорбента в водородную форму, были проведены эксперименты в герметичном тигле с образцами катионита KУ-2\*8 в контакте с 12 моль/л азотной кислотой. Полученные термограммы для образцов катионита в контакте с 12 и 4 моль/л азотной кислотой при скорости нагрева 5 К/мин представлены на рис.6.

При сравнении данных термограмм можно сделать вывод о сильном влиянии концентрации азотной кислоты на величину интегрального тепловыделения, которое составляет 1730–1890 Дж/г, а также на максимальную скорость тепловыделения. Фиксируемый тепловой поток при нагреве образца со скоростью 5 К/мин увеличивается со значения ~1.39 до ~3.61 кДж/(кг мин), что требует большего теплообмена реагирующей смеси с окружающей средой для предотвращения саморазогрева в случае протекания экзотермического процесса. Температура начала фиксации экзотермического эффекта практически не меняется. На термограмме образца с 12 моль/л азотной кислотой также отмечается характерный излом кривой теплового потока,



**Рис. 6.** Изменение теплового потока при нагреве необлученных образцов монодисперсного сульфокатионита в контакте с 4 моль/л (сплошная линия) и 12 моль/л (пунктирная линия) азотной кислотой в закрытом тигле при скорости нагрева 5 К/мин, изменение скорости теплового потока для образца сорбента в контакте с раствором кислоты концентрацией 12 моль/л.

как и для образца с 4 моль/л кислотой, что можно наблюдать по кривой скорости изменения теплового потока.

#### выводы

Проведенные исследования взаимодействия катионита КУ-2\*8 с азотной кислотой показывают:

 консервативная термодинамическая оценка теплоты взаимодействия катионита КУ-2\*8 с азотной кислотой концентрацией 4 и 12 моль/л составляет ~1500 и 3000 кДж/кг соответственно;

 определенная методом дифференциальносканирующей калориметрии теплота взаимодействия катионита КУ-2\*8 с азотной кислотой концентрацией 4 и 12 моль/л в условиях герметичного тигля при температурах менее 200°С составляет 310—320 и 1730—1890 кДж/кг соответственно;

 отмечена по результатам анализов термограмм образцов катионита КУ-2\*8 с азотной кислотой концентрацией 4 и 12 моль/л при скорости нагрева 5 К/мин двустадийность процесса тепловыделения при температуре менее 200°С;

 – облучение катионита КУ-2\*8 ускоренными электронами до поглощенной дозы 2 МГр приводит к расширению температурной области протекания процесса окисления. Диапазон температур составляет 60–180°С, вместо 110–185°С для необлученных образцов;

 изменение концентрации кислоты со значения 4 до 12 моль/л не приводит к снижению фиксируТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СУЛЬФОКАТИОНИТА

емой температуры начала тепловыделения, при этом увеличивается максимальная скорость тепловыделения. Наблюдаемый тепловой поток возрастает со значения ~1.39 до ~3.61 кДж/(кг мин).

По результатам исследований можно сделать вывод, что для операции перевода необлученного сорбента КУ-2\*8 в водородную форму в случае нарушений возможно протекание экзотермических процессов окисления, представляющих пожаровзрывоопасность. При обращении с облученным сорбентом КУ-2\*8 тепловыделение, за счет химического взаимодействия деградированного катионита с азотной кислотой, должно быть учтено в теплофизических расчетах проектируемого оборудования.

Работа выполнена за счет средств Программы Президиума РАН I.34 (проект 0137-2018-0051).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Туманов В.В., Папкова М.В., Михайличенко А.И., Конькова Т.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 6. С. 31–33.
- Папкова М.В., Сайкина О.Ю., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 3. С. 83–85.
- Пономарева М.А. Диссертация на соискание ученой степени к-та хим. наук: 02.00.04 Сп-Б.: ФГБОУ "Горный". 2014. С. 136.
- Гелис В.М., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Милютин В.В. и др. // Вопросы атомной науки и техники. 2014. Т. 76. № 1.С. 81–92.
- 5. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. и др. // Вопросы радиационной безопасности. Озерск. 2016. Т. 3. № 83. С. 52–60.
- Milutin V., Kharitonov O., Firsova L. et al.// International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles, 26–29 June 2017, Yekaterinburg, Russian Federation, paper CN245-237.
- Gelis V., Kharitonov O., Firsova L. et al. // 13 Information Exchange Meeting, Seoul, Republic of Korea, 23–26 September 2014. P. 335–343.

- Шадрин А.Ю., Двоеглазов А.Г., Масленников А.Г // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 234–241.
- 9. *Milest F.W.* // Isotopes and Radiation Technology. 1969. V. 6. № 4. P. 428–440.
- Глаголенко Ю.В. Анализ причин разгерметизации сорбционной колонны на установке по получению плутония-238 радиоизотопного завода ПО "МАЯК". Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, ЦНИИ атоминформ, 1996.
- 11. Calmon C. // Chemical Engineering. 1980. V. 87. Iss. 23. P. 271–274.
- 12. *Назин Е.Р., Зачиняев Г.М.* Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦ ЯРБ. 2009. 195 с.
- РБ-060-10 / Положение об оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств. Ростехнадзор. 2010.
- РБ-125-17 / Оценка взрывопожароопасности сорбционных систем при переработке отработавшего ядерного топлива Ростехнадзор. 2017.
- 15. Полянский Н.Г., Тулупов П.Е. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 12. С. 2250.
- 16. *Singare P., Lokhande R., Madyal R.* // Open J. Physical Chemistry. 2011. V. 1. № 2. P. 45–54.
- Simister C., Caron F., Gedye R. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2004. V. 261. Iss. 3. P. 523–531.
- Nash C.A. SuperLig (TM) 644 Ion Exchange Resin Stability in Nitric Acid at Elevated Temperatures. Westinghouse Savannah River Company. 2001. P. 37.
- Татарникова Ю.М. // Дни науки ОТИ НИЯУ МИФИ. Материалы конференции. 2017. С. 204.
- Shanley E.S., Melhem G.A. // J. Loss Prevention in the Process Industries. 1995. Vol. 8. Iss. 5. P. 261–264.
- 21. Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al. // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279–324.
- 22. www.cisp.spb.ru.
- Marsh S. Effects of Ionizing Radiation on Modern Ion Exchange Materials. Los Alamos National Laboratory. Report LA-U655-MS. 1993.
- 24. Бартенев С.А., Лазарев Л.Н., Романовский В.Н. и др. // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 2. С. 150–153.