

ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНИЛОРТОСИЛИКАТОВ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ДЕРИВАТОГРАФИИ

А.А. Гарибов, Р.Н. Мехтиева, Н.А. Эюбова, М.Н. Мирзоев, Н.Н. Гаджиева
Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, AZ1141, Баку
E-mail: matlab_mirzayev@yahoo.com, тел. (+99412)439-33-89

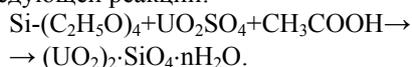
Методами ИК-спектроскопии и дериватографии исследованы синтезированные уранилортосиликаты с различными концентрациями уранила и активностью образцов. Изучено изменение относительных оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний U-O- и Si-O-связей UO_2 -групп и SiO_2 -тетраэдров с максимумами при 920 и 950 cm^{-1} в зависимости от весовой концентрации уранила. Установлено, что предельная концентрация уранила в составе силиката составляет 6,6 вес.%. При этом максимальная удельная активность связанного урана – 7950 Бк/г. Согласно дериватографическому анализу (ДТА) наиболее стехиометрически приемлемым для образования уранилортосиликата является $(UO_2)_2SiO_4 \cdot 2H_2O$.

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к исследованию силикатов уранила связан как с контролем и прогнозом экологической обстановки в местностях с естественными урановыми залежами, так и с проведением мониторинга загрязненных урановыми отходами почв. Немаловажным является также и поиск перспективных ядерных горючих, к числу которых относятся и уранилортосиликаты [1-3]. В данной работе представлены результаты ИК-спектроскопических и дериватографических исследований синтезированных нами уранилортосиликатов. Удельная активность образцов определялась на основе данных гамма-спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали уранилортосиликаты, синтезированные по методу [1]. Синтез смеси тетраортосиликата (TEOS) $Si(C_2H_5O)_4$ с добавленным уранилсульфатом UO_2SO_4 различной весовой концентрации (5,3; 9,1 и 13,5 вес.%) в буферном растворе ацетатной кислоты CH_3COOH проводился при температуре 423 К по следующей реакции:



В стехиометрических составах образовавшийся промежуточный продукт (этиловый спирт) при 347 К, разлагаясь, испарялся [4]. Полученные образцы стехиометрического ортосиликата с тремя весовыми содержаниями UO_2SO_4 и соответствующими активностями урана 1050, 7950 и 8100 Бк/кг условно обозначены следующим образом:

- Б $Si(C_2H_5O)_4 + 5,3$ вес.% UO_2SO_4 ;
- С $Si(C_2H_5O)_4 + 9,1$ вес.% UO_2SO_4 ;
- Д $Si(C_2H_5O)_4 + 13,5$ вес.% UO_2SO_4 .

Удельная активность урана в синтезированных уранилортосиликатах рассчитывалась по программе GENIE 2000 на основе гамма-спектров линий изотопов U(235) и U(238), зарегистрированных на γ -спектрометре, и составляла 1050...8100 Бк/кг. ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на

спектрофотометре Specord 71 JR (Carl-Zeiss-Jena, Germany) в области частот от 4000 до 650 cm^{-1} . Таблетки синтезированных образцов с KBr (1:100) получены путем прессования при 250 kg/cm^2 в течение 15 мин с помощью пресс-формы фирмы Shimadzu (Япония), предназначенной для оптических исследований. Для обнаружения низкочастотных колебаний снимались также спектры диффузного рассеяния порошкообразных образцов на ИК-спектрофотометре (Varian 3600 FT-IR) в области частот 4000...200 cm^{-1} . Определены оптические плотности полос валентных колебаний U-O- и Si-O-связей UO_2 -групп и SiO_4 -тетраэдров с максимумами при 920 и 950 cm^{-1} и их соотношения. В зависимости от области частот точность значений 5,2 % волновых чисел полос поглощения составляла $\pm(2...10) cm^{-1}$. Дериватограммы синтезированных уранилортосиликатов снимались в бериллиевых тиглях на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) со следующими техническими характеристиками: чувствительностью по каналам ДТА-1/5, DTG-1/15; температурным интервалом 293...1073 К, скоростью нагрева 5 $^{\circ}C/min$ в атмосфере кислорода и массой образца 250...300 мг. Эталон ДТА служил оксид алюминия, прокаленный при 1270 К в течение 24 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения чистого кремнезема (кривая А) и синтезированных уранилсиликатов с различным весовым содержанием UO_2SO_4 (кривые Б, С и Д). Как видно, в спектре SiO_2 (кривая А) наблюдаются полосы поглощения при 1180, 1080 и 800 cm^{-1} , связанные с асимметричными (ν_{as}) и симметричными валентными (ν_s) колебаниями мостиковых Si-O-Si-связей [5, 6].

В спектре образцов Б, С и Д обнаружены полосы, ответственные за колебания мостиков с максимумами 1076 и 810 cm^{-1} , и новые полосы поглощения при 920, 830 и 420 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний ν_3 , $\nu_1(UO_2)$ - и $\nu(O-U-O)$ -связей. Образование новых полос поглощения наблюдается также в области деформационных колебаний $\delta(UO_2)$, об этом свидетельствуют полосы с максимумами при 268 и 128 cm^{-1} , относящиеся к

колебаниям $\delta(\text{UO}_2)$ или $\delta(\text{O-U-O})$ [1, 2]. Причем низкочастотное деформационное колебание при 128 см^{-1} в ИК-спектрах уранилсиликатов зарегистрировано нами впервые. Образование уранилсиликата сопровождается незначительным

смещением на $\Delta\nu = 4 \text{ см}^{-1}$ полосы поглощения валентных колебаний Si-O-Si от 1080 до 1076 см^{-1} . Это указывает на слабое возмущение решетки кремнезема при взаимодействии и образование соединения $(\text{UO}_2)_2\cdot\text{SiO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

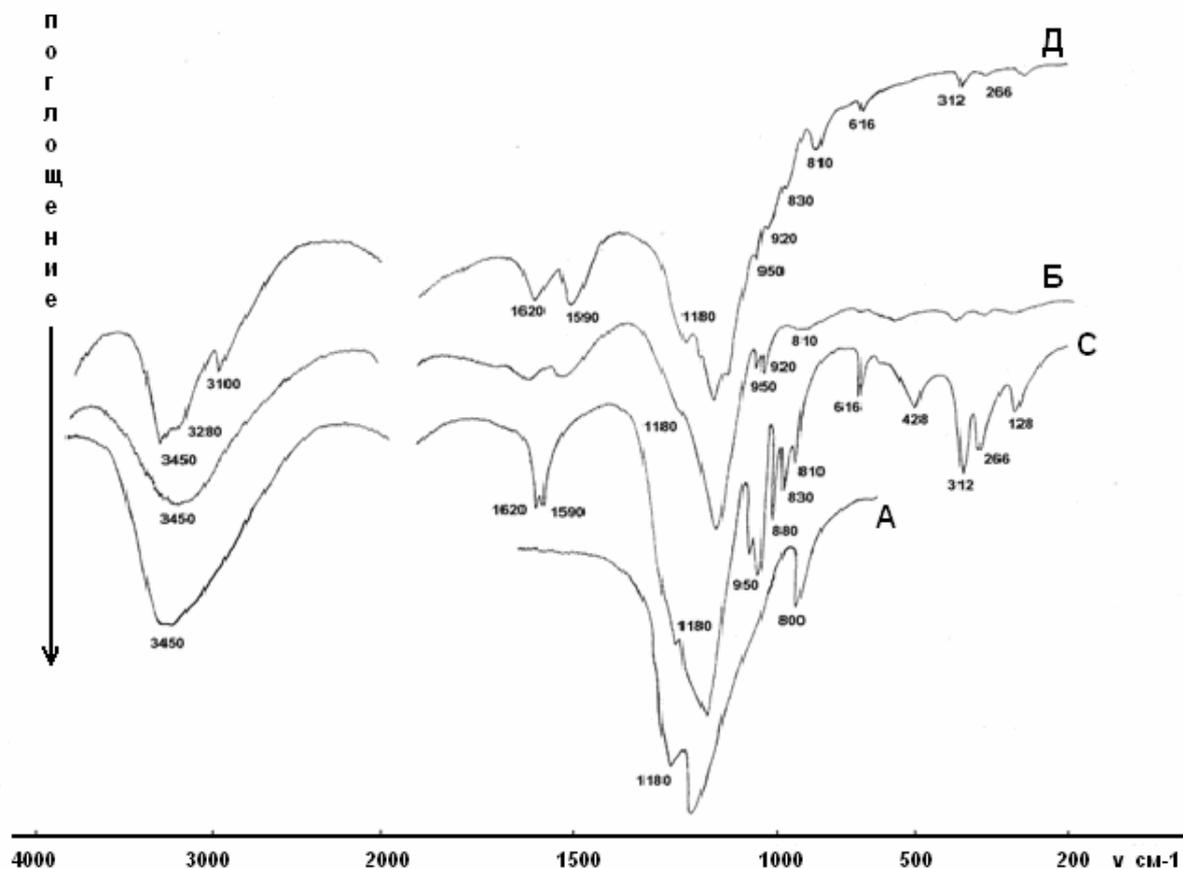


Рис. 1. ИК-спектры поглощения SiO_2 (кривая А) и образцов уранилортосиликата с весовым содержанием уранила: 3,8 (кривая Б); 6,6 (С); 9,1 вес.% (кривая Д)

В спектрах ИК-поглощения (см. рис. 1, кривые Б-Д) четко проявляется полоса при 1620 см^{-1} поверхностно-адсорбированной воды, которая сохраняется после нагрева при 283 К . Полоса поглощения при 3100 см^{-1} , связанная с $\delta(\text{OH})$ -группами [1], в уранилсиликатах не обнаружена. Исследованные образцы содержат также кристаллическую воду, что в спектрах подтверждается наличием четкой узкой полосы поглощения при 1590 см^{-1} . При сравнении спектров поглощения уранилсиликатов в областях валентного и деформационного колебаний молекул воды установлено, что в зависимости от концентрации уранила в составе силиката происходит трансформация, сопровождающаяся перераспределением интенсивностей полос поглощения OH-групп и молекул H_2O (см. рис. 1, кривые Б, С и Д). При этом наиболее приемлемым в стехиометрическом соотношении является образец с содержанием 9,1 вес.% UO_2SO_4 (см. рис. 1, кривая Д). Действительно сравнение наших измерений ИК-параметров (положение полос поглощения и их интенсивностей) с литературными ИК-данными уранилортосиликата показывает, что между ними наблюдается хорошее согласие (табл. 1, где

представлено также отношение полос поглощения к отдельным видам колебаний) [1,2]. Это позволяет утверждать, что синтезированное нами вещество (С), действительно является уранилортосиликатом и содержит в своем составе 2 молекулы воды, т. е. $(\text{UO}_2)_2\cdot\text{SiO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 2 приведены дериватограммы ДТА и термограмма (TG) стехиометрически синтезированных уранил-силикатов в зависимости от весовой концентрации UO_2SO_4 . Из дериватограмм Б, С и Д следует, что на ДТА-кривой имеются три эндотермических эффекта при $365\text{...}368$, $753\text{...}798$ и $893\text{...}908 \text{ К}$ (табл. 2). Первые эндотермические эффекты при $365\text{...}368 \text{ К}$ обусловлены потерей адсорбционной воды в температурной области $298\text{...}365 \text{ К}$ (по расчетам TG количество воды составляет 1,5; 2,6 и 3 %). Согласно ходу TG-кривых в температурной области $365\text{...}623 \text{ К}$ наблюдается постоянство состава. Это означает, что после потери адсорбционной воды состав образца устойчив до $598\text{...}623 \text{ К}$. Вторые широкие эндотермические эффекты при $753\text{...}798 \text{ К}$ в температурной области $598\text{...}798 \text{ К}$ обусловлены потерей кристаллизационной воды и разложением $(\text{UO}_2)_2\cdot\text{SiO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2 + \text{SiO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$.

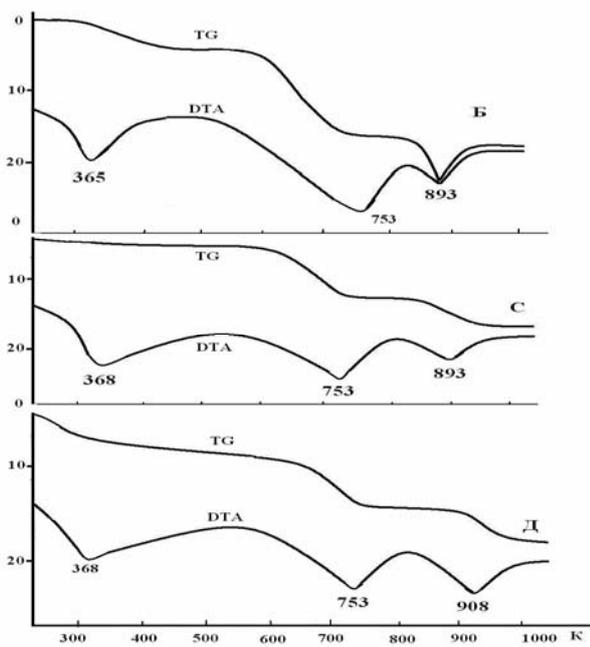


Рис. 2. Дериватогаммы DTA и TG стехиометрически синтезированных уранилортосиликатов в зависимости от весовой концентрации уранила: 3,8 (Б); 6,6 (С); 9,1 вес.% (Д)

По расчетам TG-кривых значение n составляет 6, 2 и 4 для образцов Б, С и Д соответственно. При этом наиболее приемлемым является образец С – $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в состав которого входит 2 молекулы воды. Причем этот образец на 100 К термоустойчивее, чем образец Б – $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Что же касается образца Д, он представляет собой механическую смесь двух исходных компонентов. На DTA-кривой состава Д имеется только эффект разложения UO_2SO_4 в температурной области 598...798 К на UO_3 и SO_2 . Третий острый эндотермический эффект при 893...903 К обусловлен выделением кислорода из UO_3 в температурной области 878...923 К.

На основе анализа дериватографических и ИК-спектроскопических исследований можно заключить, что из стехиометрических составов (TEOS) $\text{Si}-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ с 5,3 и 9,1 вес.% UO_2SO_4 образуются ортосиликаты уранила, соответственно (Б) $(\text{UO}_2)_2 \cdot \text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и (С) $(\text{UO}_2)_2 \cdot \text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Причем образец $(\text{UO}_2)_2 \cdot \text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на 100 К термоустойчивее, чем $(\text{UO}_2)_2 \cdot \text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Структурная вода в образцах Б и С содержится в количестве 6 и 4 % и удаляется при 523 и 623 К соответственно. В спектрах ИК-поглощения этих образцов четко проявляется полоса при 1620 см^{-1} , относящаяся к поверхностно-адсорбционной воде. Наличие кристаллизационной воды в спектрах образцов этих двух составов подтверждается четкой узкой полосой поглощения при 1590 см^{-1} . Последнее свидетельствует о том, что молекулы H_2O локализованы в межслойных областях и находятся в координационной сфере урана [7, 8]. Сравнение спектров поглощения синтезированных образцов с 5,3 и 9,1 вес.% UO_2SO_4 в областях валентного и деформационного колебаний молекул воды показывает, что в зависимости от концентраций уранила в составе силикатов происходит трансформация спектров в этих областях, сопровождающаяся перераспределением интенсивностей полос поглощения ОН-групп и молекул H_2O . При этом наиболее стехиометрически приемлемым соотношением является состав С, т. е. (TEOS) $\text{Si}-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 + 9,1 \text{ вес. \% } \text{UO}_2\text{SO}_4$. Подтверждением того, что предельная концентрация уранила в составе силиката составляет 9,1 вес.% служит также изменение относительных оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний $\nu(\text{UO}_2)$ и $\nu(\text{SiO}_4)$ с максимумами при 920 и 950 см^{-1} , т. е. (D_{920}/D_{950}) в зависимости от весового содержания уранила (рис. 3). На основе эндотермиков разложения UO_2SO_4 рассчитаны весовые концентрации уранила (UO_2) в образцах Б, С и Д, которые составляют 3,8; 6,6 и 9,1 вес.% соответственно.

Таблица 1

ИК-параметры (положение полос поглощения и их интенсивности) уранилортосиликата

Литературные данные			Экспериментально полученные данные
Полоса поглощения, см^{-1} [1]	Валентные колебания [1]	Полоса поглощения, см^{-1} [2]	Полоса поглощения, см^{-1}
3450	$\nu(\text{OH})$	3450 ± 10	3450 ± 10
1620	$\delta(\text{HOH})$	1650 ± 5	1620 ± 5
1580	$\delta(\text{HOH})$	1588	1590
955	$\nu(\text{SiO}_4)$	963	950
905	$\nu(\text{UO}_2)\nu_3$	920 ± 3	908 ± 2
870	$\nu(\text{SiO}_4)$	878	880
830	$\nu(\text{UO}_2)\nu_1$	835 ± 4	830 ± 2
809	$\nu(\text{SiO}_4)$	812 ± 1	810 ± 1
610	$\delta(\text{SiO}_4)$	617	616
500 (плечо)	$\delta(\text{SiO}_4)$	520 ± 10 (плечо)	520 ± 5 (плечо)
420 (ср.)	$\nu(\text{UO}_3)$	431 ± 4 (ср.)	428 (ср.)
305 (сл.)	$\delta(\text{SiO}_4)$	315 ± 1 (сл.)	312 ± 2 (сл.)
268	$\delta(\text{UO}_2)\nu_2$	278 (ср.)	266 (ср.)
-	$\nu(\text{UO}_3)$	-	128 ± 1 (ср.)

DTA и TG параметры уранилортосиликата

Состав	DTA			TG		
	Эндоэффекты T, К			Температурный интервал/потеря массы T, К/%		
	I	II	III	I	II	III
Б	365	798	893	298...365/2,6	598...798/17,4	878...893/6
С	368	753	893	298...365/1,5	523...753/9,5	783...893/4
Д	368	753	908	298...348/1,5	623...753/8,5	783...908/2,5

На рис. 3 показано изменение относительных оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний $\nu(\text{UO}_2)$ и $\nu(\text{SiO}_4)$ с максимумами при 920 и 950 см^{-1} , т. е. (D_{920}/D_{950}) в зависимости от весового содержания UO_2 в синтезированных образцах (см. рис 1, кривая Б-Д). С ростом концентрации UO_2 от 3,8 до 9,1 вес.% удельная активность урана увеличивается от 1050 до 8100 Бк/г.

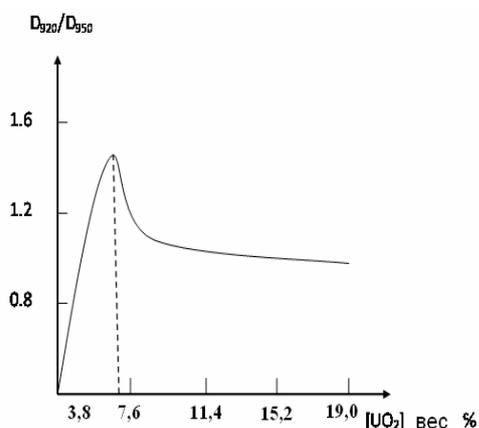


Рис. 3. Зависимость соотношения оптических плотностей (D_{920}/D_{950}) полос валентных колебаний $\nu(\text{UO}_2)$ и $\nu(\text{SiO}_4)$ в уранилсиликатах от весового содержания уранила

Как видно из рисунка, в образцах с концентрацией уранила до 6,6 вес.% и удельной активностью урана до 7950 Бк/г четко наблюдается увеличение интенсивности полосы валентного колебания $\nu(\text{UO}_2)$ при 920 см^{-1} . Увеличение концентрации уранила до 9,1 вес.% и активности урана до 8100 Бк/г приводит к уменьшению оптической плотности полосы валентного колебания $\nu(\text{UO}_2)$ и наступлению области насыщения. Последнее указывает на то, что в образцах Д некоторая часть уранила остается в свободной форме и не входит в стехиометрический состав. Отсюда следует, что предельная концентрация уранила в составе синтезированного

образца составляет 6,6 вес.%, а максимальная удельная активность связанного урана равна 7950 Бк/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования методами ИК-спектроскопии и дериватографии синтезированных нами уранилортосиликатов показали, что наиболее стехиометрически приемлемым составом для образования уранилортосиликата является $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По зависимости изменения относительных оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний U-O- и Si-O-связей UO_2 -групп и SiO_2 -тетраэдров с максимумами при 920 и 950 см^{-1} от весовой концентрации уранила установлено, что его предельная концентрация в составе силиката составляет 6,6 вес.%. При этом максимальная удельная активность связанного урана равна 7950 Бк/г.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. H. Moll, W. Matz, G. Schuster, E. Brender // *J. of Nuclear Materials*. 1995, v. 227, p. 40.
2. J.P. Legros, R. Legros, E. Masdupuy // *Bull. Soc. Chim. France*. 1972, v. 8, p. 3051.
3. S. Lungu // *J. of Nuclear Materials*. 1975, v. 56, p. 307.
4. A.A. Qəribov, R.N. Mehdiyeva, M.N. Mirzəyev. "Nüvə Enerjisinin Dinc Məqsədlərlə İstifadəsi prespektivləri" üzrə Beynəlxalq konfransın tezis materialları. Bakı, 8-10 noyabr, 2010, p. 69.
5. И.Х. Абдукадырова // *Неорганические материалы*. 2004, v. 11, p. 1350.
6. А.А. Гарибов, Н.Н. Гаджиева, С.З. Мели-кова // *Физика и химия обработки материалов*. 2008, v. 3, p. 19.
7. Drew Gorman-Lewis, Lena Mazeina, Jeremy B. Fein, E.S. Jennifer // *J. Chem. Thermodynamics*. 2007, v. 39, p. 568.
8. L.N. Cojocaru // *J. of Nuclear Materials*. 1970, v. 34, p. 135.

Статья поступила в редакцию 02.12.2011 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ УРАНІЛОРТОСИЛКАТИВ МЕТОДАМИ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ І ДЕРИВАТОГРАФІЇ

А.А. Гарібов, Р.Н. Мехтієва, Н.А. Еюбова, М.Н. Мірзоєв, Н.Н. Гаджієва

Методами ІЧ-спектроскопії і дериватографії досліджені синтезовані уранілортосилкати з різними концентраціями уранілу і активністю зразків. Вивчена зміна відносної оптичної щільності смуг поглинання валентних коливань U-O- і Si-O-зв'язків UO₂-груп і SiO₂-тетраєдрів з максимумами при 920 і 950 см⁻¹ залежно від вагової концентрації уранілу. Встановлено, що гранична концентрація уранілу в складі силкату складає 6,6 ваг.%. При цьому максимальна питома активність зв'язаного урану – 7950 Бк/г. Згідно дериватографічному аналізу (ДТА) найбільш стехіометрично прийнятним для утворення уранілортосилката є (UO₂)₂SiO₄·2H₂O.

RESERCH METHODS URANILORTOSILIKATOVIR SPECTROSCOPY AND DERIVATOGRAPH

A.A. Garibov, R.N. Mehtieva, N.A. Eyyubova, M.N. Mirzoyev, N.N. Gadzhiyeva

By IR spectroscopy and studied derivatography uranilortosilikaty synthesized with different concentrations of uranium and the activity of the samples. The change of the relative optical densities of absorption bands of stretching vibrations of UO and Si-O- bonds UO₂-SiO₂-groups and the tetrahedron, with maxima at 920 and 950 cm⁻¹ depending on the mass concentration of uranium. It is established that the maximum concentration of uranyl silicate in the composition is 6.6 wt.%. The maximum specific activity of the bound uranium is 7950 Bq/g. According to DTA analysis of the most suitable for the formation of stoichiometric uranilortosilikata is (UO₂)₂SiO₄·2H₂O.