

Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов

Г. В. Мясоедова

ГАЛИНА ВЛАДИМИРОВНА МЯСОЕДОВА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). Область научных интересов: сорбционные методы концентрирования и разделения ионов металлов, синтез и изучение свойств комплексообразующих сорбентов.

119991 Москва, В-334, ул. Косыгина, 19, ГЕОХИ РАН, тел. (095)939-02-01, E-mail gvmyas@geokhi.ru

Введение

Необходимость разработки высокоизбирательных методов выделения и разделения радионуклидов связана с возрастающим интересом к способам их определения как в технологических растворах переработки ядерных материалов, так и в объектах окружающей среды. Наиболее опасны долгоживущие радионуклиды урана, плутония, америция, нептуния, технеция, а также стронция и цезия, которые могут содержаться в различных объектах окружающей среды, сбросных и технологических растворах [1–3]. Наиболее распространенным методом определения радионуклидов является радиометрический, отличающийся высокой селективностью и низкими пределами обнаружения. Однако высокие требования к методам определения радионуклидов в различных природных и технологических объектах требуют предварительного их выделения и отделения от других элементов. Для этих целей широкое применение нашли экстракционные и сорбционные методы выделения и разделения. Наиболее эффективными являются методы, обеспечивающие высокую степень извлечения и избирательность. В связи с этим существенно возрос интерес к использованию комплексообразующих сорбентов для концентрирования радионуклидов [4].

Комплексообразующие сорбенты представляют собой полимерные или минеральные матрицы, на которых различными способами закреплены функциональные группы или соединения, способные связывать переходные металлы в комплексы при сорбции. Различия в способности связывать металлы в комплексы или устойчивость образующихся при сорбции комплексов с группами сорбентов позволяет достигать избирательности извлечения элементов. Сорбционное концентрирование с применением комплексообразующих сорбентов широко используют в практике аналитической химии для избирательного извлечения благородных, редких и токсичных элементов, а также для выделения их из технологических и сточных вод. Высокая избирательность комплексообразующих сорбентов дает возможность выделять эти элементы из сложных по составу растворов с высокой степенью эффективности, что позволяет использовать для их последующего определения различные инструментальные методы [5, 6].

Природные воды, почвы, осадки, биологические материалы, сбросные растворы обычно содержат радионуклиды в очень малых концентрациях в присутст-

вии высоких концентраций солей. При определении радионуклидов в таких объектах требуется их предварительное избирательное концентрирование. В разное время для избирательного концентрирования урана были предложены сорбенты с амидоксимными [7], фосфорнокислыми [8], арсоноазо- [9] и другими группами [5], проявляющими повышенную селективность к урану. Для сорбционного концентрирования некоторых радионуклидов из природных вод используют также сорбенты на основе природных полимеров хитина и хитозана [10], целлюлозы [11] и др. [12].

Технологические растворы, образующиеся при переработке ядерных материалов, содержат смесь радиоактивных изотопов на фоне высоких концентраций солей различных элементов и кислот. Для выделения радионуклидов из таких сложных по составу растворов необходима высокая степень отделения от сопутствующих элементов. Традиционные ионообменные материалы не обеспечивают необходимой селективности извлечения. Более перспективны сорбенты, содержащие функциональные группы, способные образовывать устойчивые комплексы с радионуклидами в сильноокислых средах: дифосфорильные, аминодифосфинатные, дифосфиновые, карбамоилметилфосфинатные и др. [13]. Соединения с такими комплексообразующими группами широко используют для экстракционного извлечения радионуклидов из сильноокислых растворов, а также для синтеза некоторых комплексообразующих сорбентов [14]. Необходимо отметить, что сложность синтеза и высокая стоимость подобных соединений, а также недостаточно хорошие сорбционные свойства сорбентов, полученных на их основе, существенно препятствуют их широкому применению для концентрирования и разделения радионуклидов в сложных растворах. Тем не менее, получен ряд комплексообразующих сорбентов с группами аминодифосфинатов, карбамоилметилфосфиноксидов и другими путем химического и нековалентного закрепления соответствующих соединений на разных полимерных матрицах, импрегнирования на носителях и другими приемами. Изучены их сорбционные свойства по отношению к радионуклидам и разработаны способы избирательного концентрирования и разделения [15].

Анализ литературных данных показывает, что известные сорбционные методы концентрирования и разделения радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов целесообразно рассмотреть с учетом возможности их практического использования: сорбенты, предназначенные для концентрирования радионуклидов из нейтральных солевых рас-

творов типа природных вод и сорбенты для выделения и разделения радионуклидов из азотнокислых и других сложных растворов.

Комплексообразующие сорбенты для концентрирования радионуклидов из природных водных сред

Многие известные комплексообразующие сорбенты с различными функциональными группами могут быть использованы для концентрирования радионуклидов из растворов типа нейтральных природных вод: сорбенты с фосфорнокислыми, амидоксимными, гидроксамовыми, иминодиацетатными, арсоноазо- и другими группами [5].

Многие переходные элементы, в том числе и радионуклиды, образуют в нейтральных растворах комплексы с функциональными группами сорбентов в присутствии солей щелочных и щелочноземельных элементов, что обеспечивает возможность избирательного концентрирования радионуклидов из растворов, в том числе при их очень малых содержаниях.

При этом в результате комплексообразования микроэлементов с группами сорбента возможно их сорбционное извлечение из природных вод, содержащих природные лиганды, например гуминовых или фульвокислот [16, 17]. Большинство известных сорбентов было изучено применительно к возможности их использования для концентрирования урана и тория, в частности, для их выделения и последующего определения из различных типов природных вод: речные [18], грунтовые [19], морские [20]. Для эффективного извлечения урана из природных вод предложены комплексообразующие сорбенты на основе целлюлозных фильтров [21] и полиакрилонитрильных волокон [22]. Повышенную селективность по отношению к урану и другим трансурановым элементам проявляют сорбенты на основе природных материалов хитина и хитозана, содержащие ацетамидные, карбоксильные, фенольные и аминогруппы [23–25] и фосфорилированные фитосорбенты [12, 26].

Важной характеристикой сорбентов, предназначенных для концентрирования микроэлементов из растворов, являются кинетические свойства используемых сорбционных материалов. Предпочтение отдается сорбентам волокнистой структуры, характеризующимся лучшими кинетическими свойствами по сравнению с традиционными гранульными сорбентами. Волокнистые сорбенты более удобны для практического применения, например, их можно использовать в виде фильтров. Волокнистые сорбенты с ионообменными или комплексообразующими группами могут быть получены путем введения соответствующих групп в процессе синтеза волокон или закреплением в результате химической реакции их на готовом волокнистом материале. На примере сорбционного извлечения урана из морской воды было показано преимущество волокнистых сорбентов с амидоксимными группами [22]. Хорошие кинетические свойства проявляют волокнистые сорбенты также при сорбции других радионуклидов [27].

Исследованы сорбционные свойства биосорбентов волокнистой структуры «Микотон» по отношению к радионуклидам. Высокие коэффициенты распределения при сорбции плутония, америция и урана, хорошие кинетические свойства сорбентов «Микотон» и

композитов на их основе свидетельствуют о перспективности их использования для концентрирования радионуклидов из водных сред [28].

Перспективными волокнистыми материалами для концентрирования радионуклидов из нейтральных природных водных сред являются волокнистые «наполненные» сорбенты [29, 30]. Эти сорбенты характеризуются хорошими кинетическими свойствами: практически полное извлечение радионуклидов в статических условиях достигается в течение 10–15 мин. Концентрирование выполняют в статическом и динамическом режимах [31].

Приведенные примеры и литературные данные показывают, что для избирательного концентрирования радионуклидов из нейтральных солевых растворов можно использовать различные типы комплексообразующих сорбентов, функциональные группы которых способны образовывать в этих условиях комплексы при сорбции. В зависимости от конкретной задачи (объема раствора, физико-химических свойств сорбента и требований, обусловленных условиями работы и методами последующего определения) могут быть выбраны наиболее подходящие сорбенты и способы выполнения концентрирования. Определение радионуклидов после концентрирования проводят радиометрическим или другими инструментальными методами. При этом радионуклиды определяют непосредственно на сорбенте [18, 19, 33] или после их десорбции растворами кислоты или комплексона [9, 34].

При определении радионуклидов в природных водных средах необходимо учитывать зависимость эффективности сорбционного концентрирования не только от типа сорбента и условий, но в значительной степени от состояния и форм нахождения радионуклидов в анализируемых растворах [34, 35]. Наиболее лабильны при сорбции из солевых растворов ионные формы радионуклидов по сравнению с коллоидными или связанными в комплексы. В связи с этим при подготовке анализируемого раствора к сорбции применяют специальные приемы, например, предварительно создают кислую среду, кипятят, облучают и т.п. [13, 34].

Комплексообразующие сорбенты для концентрирования радионуклидов из азотнокислых растворов

Для концентрирования переходных металлов, в том числе радионуклидов, из растворов с высокой концентрацией кислоты необходимы сорбенты, содержащие функциональные группы, способные образовывать в этих условиях достаточно устойчивые комплексы. Наиболее эффективны сорбенты, содержащие группы ортофосфорных кислот [13, 14, 38], например трибутилфосфат, карбамоилметилфосфиноксиды и др. Их широко используют для экстракционного выделения радионуклидов, в том числе из азотнокислых высоко-радиоактивных растворов [13, 39].

Для получения комплексообразующих сорбентов с аналогичными и другими группами могут быть использованы различные способы: один из наиболее простых — получение твердых экстрагентов типа ТВЭКС'ов путем введения экстрагента в процессе синтеза полимерного сорбента [40, 41]. Однако, несмотря на кажущуюся простоту этого способа и возможности получения сорбентов с определенной селективностью, ТВЭКС'ы обладают рядом существенных

недостатков, прежде всего из-за возможности вымывания экстрагента в процессе использования и неудовлетворительных кинетических свойств. Большую устойчивость при сорбции проявляют сорбенты, полученные путем закрепления органофосфорных соединений или соответствующих групп на полимерных или минеральных матрицах в процессе химической реакции [42]. Этим способом были получены сорбенты с различными комплексообразующими группами: Diphonix [4] и Diphosil [43] с группами дивинилфосфиновой кислоты, сорбенты на основе силикагеля с группами гидроксипиридинона [44] и малонамидов [45], а также сорбенты на основе сополимеров стирола с группами моно- и бидентатных фосфинатов [46]. Методы получения этих сорбентов довольно сложны, требуются достаточно дорогие соединения. Кроме того, для улучшения сорбционных свойств полученных сорбентов иногда в полимер вводят дополнительно функциональные группы. Например, для улучшения кинетических свойств комплексообразующего сорбента Diphonix, содержащего группы дивинилфосфиновой кислоты, дополнительно вводили аминные и сульфо-группы [4, 47].

Более перспективно получение комплексообразующих сорбентов с группами карбамоилметилфосфинатов и другими фосфорорганическими группами методом нековалентного закрепления соответствующих соединений на готовых полимерных матрицах. Этот способ отличается простотой, позволяет использовать для синтеза готовые экстрагенты в сравнительно небольших количествах. Полученные твердофазные экстрагенты, представляющие собой один из видов комплексообразующих сорбентов, характеризуются хорошими сорбционными и кинетическими свойствами [46, 48–50]. В качестве твердого носителя применяют органические полимерные и минеральные матрицы. В табл. 1. приведены соединения, использованные для получения твердофазных экстрагентов. Высокие коэффициенты распределения при извлечении плутония, америция, урана, тория и нептуния из азотнокислых растворов твердофазными экстрагентами

Таблица 1

Твердофазные экстрагенты для сорбционного концентрирования радионуклидов из азотнокислых растворов

Экстрагенты	Матрица	Название	Литература
Ди(2-этилгексил)метилдифосфорная кислота (H ₂ DEH[MDP])	Amberchrom	Dipex-1	[51]
То же	Силикагель	Dipex-2	[52]
Октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид в ТБФ	Amberlit XAD-7	TRU -Spec	[48,53]
Диамилаилофосфонат	То же	U/TEVA	[49]
О-(2-этилгексил)(N,N-диэтилкарбамоил)метилфосфинат	—«—	ПОЛИОРГС Ф-4	[46]
О-(n-нонил)(N,N-дибутилкарбамоил)метилфосфинат	—«—	ПОЛИОРГС Ф-5	То же
Метилдифенилфосфиноксид	—«—	ПОЛИОРГС Ф-6	—«—
Диарил(диалкил-карбамоилметил)фосфиноксид	ДИАПАК С-16		[48]
Дифенил(диалкилкарбамоилметил)фосфиноксид	Вофатит EP-60		[55]
Октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид	Силикагель		[56]
Алкилфосфоновые кислоты	То же		[57]
ТБФ	Amberlit XAD-4		[58]
Триоктилфосфиноксид	Пенополиуретан		[59]

дают возможность использовать их для избирательного концентрирования и разделения. Разработаны хроматографические способы концентрирования и разделения ряда трансплутониевых элементов с применением сорбентов Dipex-1, Dipex-2, TRU и U/TEVA [49, 50].

Волокнистые сорбенты нового типа для концентрирования и разделения радионуклидов

Волокнистые сорбенты нового типа представляют собой так называемые волокнистые «наполненные» материалы — композицию из двух полимеров [29, 30, 60]: нетканый материал из тонких пористых волокон полиакрилонитрила, внутри которых прочно удерживается тонкодисперсный наполнитель. В качестве наполнителей могут быть использованы различные сорбционные материалы: полимерные и минеральные ионообменники, комплексообразующие сорбенты и др. Малые размеры частиц наполнителя и диаметра волокон, гидрофильные свойства волокна и удобная форма таких материалов обеспечивает хорошие кинетические свойства волокнистых «наполненных» сорбентов при концентрировании и разделении в водных средах.

Волокнистые «наполненные» сорбенты достаточно устойчивы в кислых и щелочных (до 1M NaOH) растворах. Их можно применять для концентрирования в

Таблица 2

Волокнистые «наполненные» сорбенты для концентрирования и разделения радионуклидов

Сорбенты	Функциональные группы	Применение
ПОЛИОРГС 33-н и 34-н	Амидоксимные и гидразиновые	Концентрирование Am, Pu, U, Th, Np, Pa из нейтральных природных водных сред [31, 32]
ПОЛИОРГС 4-н	3(5)-Метилпиразольные	Концентрирование Pu из 1-5M HNO ₃ , отделение от других радионуклидов [61]
ПОЛИОРГС 17-н Анионит АВ-17-н	1,3(5)-Диметилпиразольные Четвертичные аммониевые	Концентрирование Tc из природных и технологических растворов [62]

статическом режиме сорбции и в динамическом режиме с сорбентами в виде фильтров, дисков, в колонках и картриджах [30, 31]. При необходимости сорбированные радионуклиды десорбируются, и сорбенты используют повторно. Некоторые волокнистые «наполненные» сорбенты для концентрирования и разделения радионуклидов приведены в табл. 2. В настоящее время волокнистые «наполненные» материалы с различными наполнителями, предназначенные для сорбционного концентрирования и разделения, получают на специальной установке во ВНИИС, г. Тверь.

Заключение

Приведенные примеры использования комплексобразующих сорбентов для сорбционного концентрирования радионуклидов из нейтральных водных и технологических азотнокислых растворов свидетельствуют о перспективности применения этих сорбентов при аналитическом контроле объектов окружающей среды и технологических процессов. Высокая избирательность и эффективность извлечения радионуклидов сорбцией на комплексобразующих сорбентах обеспечивает возможность их выделения из сложных по составу растворов или их разделения. Среди различных типов комплексобразующих сорбентов лучшими кинетическими свойствами обладают сорбенты волокнистой структуры и «твердофазные экстрагенты».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Myasoedov B.F.* *Environm. Geoscience*, 1998, v. 1, № 1, p. 3—13.
2. *Myasoedov B.F.* Вопросы радиационной безопасности, 1997, № 1, с. 3—17.
3. *Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А. и др.* Радиохимия, 1998, т. 40, № 5, с. 468—473.
4. *Horwitz E.P., Chiarizia R., Diamond H. e. a.* *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1993, v. 11, № 5, p. 943—966.
5. *Мясоедова Г.В., Савин С.Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1983, 171 с.
6. *Myasoedova G.V., Savvin S.B.* *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1986, v. 17, № 1, p. 1—63.
7. *Pekel N., Sahiner N., Akkas P., Guver O.* *Polym. Bull.*, 2000, v. 44, p. 593—500.
8. *Быков Г.Л., Еришов Б.Г.* Радиохимия, 1996, т. 38, № 2, с. 167.
9. *Рыжова Л.В., Мясоедова Г.В., Хитров Л.М. и др.* Там же, 1980, т. 22, № 2, с. 284—288.
10. *Еришов Б.Г., Быков Г.Л., Селиверстов А.Ф.* Там же, 1992, т. 34, № 6, с. 64—69.
11. *Миклишанский А.З., Яковлев Ю.В., Догадкин Н.Н. и др.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, № 7, с. 1457—1461.
12. *Медведев В.П., Величко Б.А., Лихачева О.В.* Радиохимия, 2003, т. 45, № 6, с. 549—552.
13. *Choppin G.R.* *Metal Ion Separation and Preconcentration. Progress and Opportunities.* American Chem. Section, Washington, p. 13—19.
14. *Horwitz E.P., Schulz W.* *Metal Ion Separation and Preconcentration. Progress and Opportunities.* American Chem. Section, Washington, p. 20—48.
15. *Horwitz E.P., Chiarizia R., Alexandratos S.D., Gula M.* *Metal Ion Separation and Preconcentration. Progress and Opportunities.* American Chem. Section, 1998, Washington, p. 206—218.
16. *Moyers E., Fritz J.S.* *Anal. Chem.*, 1977, v. 49, p. 418—423.
17. *Швоева О.П., Кучава Г.П., Кубракова И.В. и др.* Ж. аналит. химии, 1986, т. 41, № 12, с. 2186—2189.
18. *Burba P., Dyck W., Lieser K.H.* *Vom Wasser.*, 1980, Bd. 54, S. 227.
19. *Hathaway L.R., James G.W.* *Anal. Chem.*, 1975, v. 47, p. 2035.
20. *Colella M.B., Siggia S., Barnes R.M.* *Ibid.*, 1980, v. 52, p. 697—972, 2347—2350.
21. *Smits J., Van Grieken R.* *Anal. chim. acta*, 1981, v. 123, p. 9—17.
22. *Vernon F., Shah T.* *React. Polym.*, 1983, № 1, p. 301—305.
23. *Muzzarelli R.A.A.* *Chitin.* Oxford: Pergamon Press, 1977, 310 p.
24. *Еришов Б.Г., Быков Г.А.* Радиохимия, 1992, т. 34, № 6, с. 64—69.
25. *Селиверстов А.Ф., Емельянова А.Ю., Еришов Б.Г.* Ж. прикл. химии, 1993, т. 66, № 10, с. 2331—2336.
26. *Медведева И.Б., Ровный С.И., Величко Б.А.* Экология и промышленность России, 1998, № 7, с. 7—19.
27. *Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П., Лилеева Л.В., Мясоедов Б.Ф.* Радиохимия, 1999, т. 41, № 5, с. 456—458.
28. *Kosyakov V.N., Yakovlev N.G.* *Biotechnology for Waste Management and Site Restoration.* Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1997, p. 119—131.
29. *Myasoedova G.V., Antokolskaya I.I., Shvoeva O.P. e. a.* *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1988, v. 6, № 2, p. 301—321.
30. *Мясоедова Г.В.* Наука производству, 1998, № 2, с. 35—37.
31. *Мясоедова Г.В., Никашина В.А., Молочникова Н.П., Лилеева Л.В.* Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, № 6, с. 611—615.
32. *Медведева И.Б., Ровный С.И., Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П.* Радиохимия, 2001, т. 43, № 4, с. 359—362.
33. *Minkinen P.* *Finn Chem. Lett.*, 1977, № 4—5, S. 134—137.
34. *Myasoedov B.F., Novikov A.P.* *J. Radioanal. Nucl. Art.*, 1997, v. 229, № 1—2, p. 33—38.
35. *Мясоедов Б.Ф., Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И.* Ж. аналит. химии, 1996, т. 51, № 1, с. 124—130.
36. *Florence T.M., Batley G.E.* *Talanta*, 1975, v. 22, p. 201—204.
37. *Sturgeon R.E., Berman S.S., Desaulniers A.H. e. a.* *Ibid.*, 1980, v. 27, p. 85—94.
38. *Myasoedov B.F.* *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1983, v. 1, № 4, p. 689—707.
39. *Myasoedov B.F.* *Alloys and Compounds*, 1994, v. 213/214, p. 290.
40. *Барсукова К.В., Кремлякова Н.Ю., Мясоедов Б.Ф.* Радиохимия, 1989, т. 31, № 3, с. 1—8.
41. *Зайцев Б.Н., Квасницкий И.Б., Королев В.А. и др.* Там же, 1985, т. 27, № 4, с. 445—449.
42. *Paine R.T., Blaha S.M., Russell A.A., Conary G.S.* *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1989, v. 7, № 5, p. 925—935.
43. *Chiarizia R., Horwitz E.P., D'Areя K.A. e. a.* *Ibid.*, 1996, v. 14, № 6, p. 10—77.
44. *Zhao P., Romanovski V.V., Wihisenhunt D.W. e. a.* *Ibid.*, 1999, v. 17, № 5, p. 1327—1353.
45. *Broudic J.-Ch., Conocar O., Meyer D. e. a.* *J. Material Chem.*, 1999, v. 9, p. 2283—2285.
46. *Моргалюк В.П., Молочникова Н.П., Мясоедова Г.В. и др.* Радиохимия, 2005, т. 47, № 2, с. 167—170.
47. *Chiarizia R., D'Areя K.A., Horwitz E.P. e. a.* *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1996, v. 14, № 3, p. 519—542.
48. *Horwitz E.P., Dietz M.L.* *Anal. chim. acta*, 1990, v. 238, p. 263.
49. *Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R., Diamont H.* *Ibid.*, 1992, v. 266, p. 25—37.
50. *Grate J.W., Egorov O.V.* *Anal. Chem.*, 1998, v. 70, № 18, p. 3920.
51. *Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M.L. e. a.* *React. Funct. Polymers*, 1997, № 3, p. 25—36.
52. *Chiarizia R., Horwitz E.P.* *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2000, v. 18, № 1, p. 109—132.
53. *Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M.L., Diamont H.* *Anal. chim. acta*, 1993, v. 281, p. 361—372.
54. *Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R. e. a.* *Ibid.*, 1995, v. 310, p. 63—78.
55. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. и др.* Радиохимия, 2002, т. 44, № 6, с. 506—511.
56. *Pietrelli L., Salluzzo A., Troiani F.* *J. Radioanalyt. Nucl. Chem. Art.*, 1990, v. 141, № 1, p. 107—115.
57. *Федотов С.Н., Яблочкин А.В., Федосеев Д.А.* Радиохимия, 1986, т. 28, № 4, с. 261—265.
58. *Louis R.E., Duycherts G. J.* *Radioanalyt. Nucl. Chem. Art.*, 1984, v. 81, № 2, p. 305—315.
59. *Korkisch J., Steffan I.* *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1983, v. 1, № 3, p. 607—617.
60. *Межиров М.С., Чеголя А.С., Идиатулов Р.К. и др.* 3-й Междун. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1981, с. 13—20.
61. *Молочникова Н.П., Мясоедова Г.В., Тананаев И.Г.* Радиохимия, 2003, т. 45, № 6, с. 546—548.
62. *Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Мясоедова Г.В.* Радиохимия, в печати.