

РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ТЕТРА-*n*-ОКТИЛАМИД ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ—ВОДА—АЗОТНАЯ КИСЛОТА— ДИОКСИД УГЛЕРОДА

М.О. Костенко — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-7151-678X. Эл. почта: kostenko@supercritical.ru (для переписки)

О.О. Паренаго — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4329-3662. Эл. почта: oparenago@scf-tp.ru

М.Ю. Синёв — Федеральный исследовательский центр «Химическая физика» им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-3183-3721. Эл. почта: mysinev@yandex.ru

Я.И. Зуев — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-1278-3984. Эл. почта: zuev@supercritical.ru

А.Э. Лажко — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-8279-0859. Эл. почта: alexeylzhko@mail.ru

©2022 г. Поступила в редакцию 04.10.2022 г. Прошла рецензирование 20.10.2022 г.

Принята в печать 20.10.2022 г.

Получены данные по растворимости тетра-*n*-октиламида дигликолевой кислоты (ТОДГА) в сверхкритическом (СК) диоксиде углерода при 310–360 К и давлении 80–250 бар. Изучено влияние присутствия водной фазы, содержащей азотную кислоту, на растворимость ТОДГА в СК-СО₂. Показано, что равновесия в системе ТОДГА—вода—азотная кислота—СО₂ сложным образом зависят от содержания в ней каждого компонента и параметров состояния. Закономерности, характерные для двойной системы ТОДГА—СК-СО₂, не могут быть перенесены на четырехкомпонентную систему ТОДГА—вода—азотная кислота—СО₂, поскольку присутствие в ней высокополярных воды и азотной кислоты оказывает критически сильное воздействие на переход ТОДГА во флюидную фазу, несмотря на весьма низкую растворимость в ней этих соединений.

К л ю ч е в ы е с л о в а: тетра-*n*-октиламид дигликолевой кислоты, сверхкритическая флюидная экстракция, диоксид углерода, вода, азотная кислота, межфазные равновесия.

ВВЕДЕНИЕ

Требования радиационной и экологической безопасности в целом вызывают рост интереса к нетрадиционным безводным или маловодным технологиям, способным исключить или минимизировать образование высокоактивных отходов при переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Одним из таких методов является сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) — экстракционное извлечение в сверхкритические флюиды различных радионуклидов, включая ионы актиноидов (Anⁿ⁺) и лантаноидов (Lnⁿ⁺). На основании литературных данных известно, что возможно использование СФЭ для извлечения указанных ионов из нитратных растворов в форме нитратных

солей с использованием комплексообразующих лигандов. Использование диамидов карбоновых кислот в качестве лигандов для извлечения металлов описано в литературе, однако систематические данные о свойствах многокомпонентных систем, возникающих в процессе СФЭ, практически отсутствуют.

Имеющийся опыт исследований и технологических разработок показывает, что самым перспективным методом решения задач выделения из различных сред и последующего разделения близких в химическом отношении ионов Ln^{n+} и An^{n+} является жидкостная экстракция в двухфазных системах водный раствор—органический растворитель с использованием в качестве экстрагентов органических лигандов, обладающих свойствами льюисовских оснований (доноров электронной пары) и способных образовывать с ионами Ln^{n+} и An^{n+} комплексы, растворимые в органических растворителях [1]. К такого рода лигандам предъявляется ряд требований, которые весьма трудно совместить; так, они должны:

- селективно связывать катионы Ln^{n+} и An^{n+} в присутствии ионов переходных металлов, концентрации которых могут быть на порядок и более выше;
- характеризоваться высокой льюисовской основностью (способностью к связыванию целевых катионов) в сочетании с низкой брэнстедовской основностью (способностью к протонированию);
- обеспечивать оптимальные значения коэффициентов распределения целевых катионов Ln^{n+} и An^{n+} между органической и водной фазами;
- обладать исключительно высокой радиационной устойчивостью, а также высокой гидролитической устойчивостью в широком диапазоне pH;
- обеспечивать высокие скорости экстракции и достижения экстракционных равновесий в широком диапазоне pH;
- быть нетоксичными, доступными в синтезе и недорогими.

Кроме того, нежелательно присутствие в молекуле лиганда фосфора и серы, что препятствует окончательной утилизации отработавшей экстракционной смеси.

Будучи в соответствии с классификацией Пирсона [2—4] жесткими кислотами Льюиса, ионы Ln^{n+} и An^{n+} образуют наиболее прочные комплексы с жесткими основаниями Льюиса, содержащими в качестве доноров атомы кислорода (О-донорные лиганды). При этом монодентатные анионные и нейтральные О-донорные лиганды не обладают селективностью при разделении ионов Ln^{n+} и An^{n+} . N-донорные лиганды являются более мягкими кислотами Льюиса; они обладают повышенным сродством к указанным ионам, но не способны извлекать их из сильнокислых растворов.

Одно из наиболее перспективных направлений — использование полидентатных лигандов, содержащих в одной молекуле одновременно донорные центры двух типов — жесткие кислородные и мягкие азотные. В качестве таковых широко исследуются диамиды дикарбоновых кислот. Хотя активный интерес к ним возник около 25 лет назад [5—9], в качестве комплексонов для многозарядных катионов они были известны гораздо раньше [10—14].

Тот факт, что особое место среди указанных соединений занимают диамиды дигликолевой кислоты, вызвано особенностями химического строения этих соединений (формула I) и их комплексов с катионами металлов (формулы IIa и IIб) (см. рис. 1—2).

Как видно из приведенных формул (IIa, б), в комплексах катионов M^{n+} с диамидами присутствуют сразу

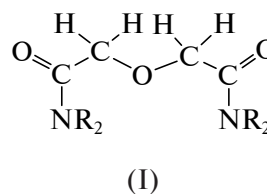


Рис. 1. Строение диамидов гликолевой кислоты

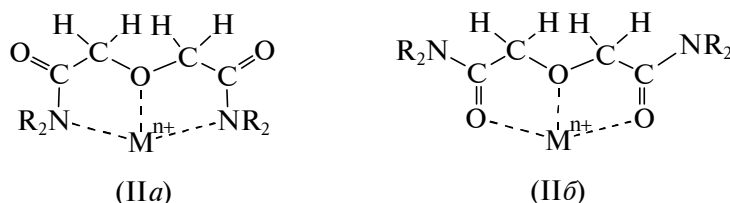


Рис. 2. Строение комплексов диамида гликолевой кислоты с катионами металлов

два структурно выгодных пятичленных цикла, что обеспечивает их устойчивость. Обычно рассматривается структура типа (IIa), в которой сразу оба типа атомов диамида (O и N) участвуют в образовании дативной связи с катионом M^{n+} . Следует также подчеркнуть, что ввиду склонности многозарядных катионов Ln^{n+} и An^{n+} к образованию структур, в которых они имеют высокие координационные числа, возможно образование комплексов, включающих сразу несколько диамидных лигандов, а также другие лиганды, в т.ч. монодентатные и заряженные (например, анионы кислот).

Важную роль также играют группы, обозначенные в формулах (I)–(II) как R. Ими могут быть как алифатические (например, алкильные группы), так и ароматические остатки. Также это могут быть группы, образующие с атомом азота амидной группы гетероцикл. При образовании комплексов типа IIa–б эти группы формируют гидрофобную оболочку, экранирующую располагающиеся внутри нее полярные группы и заряженные ионы. В силу этого весь комплекс становится растворимым в несмешивающихся с водой растворителях (углеводородах, высших спиртах и пр.), которые используются в качестве основных (по массе) компонентов экстракционных агентов, содержащих лиганды, селективные по отношению к ионам Ln^{n+} и An^{n+} . Тип и число заместителей при атомах азота в амидных группах также влияют на термодинамические параметры (константы нестойкости, растворимость в различных средах) комплексов, а также на радиационную устойчивость лигандов.

Следует отметить, что наряду с диамидами дигликолевой кислоты в настоящее время в качестве перспективных лигандов для выделения и разделения катионов Ln^{n+} и An^{n+} рассматриваются и другие родственные им соединения, например диамида ароматических и N-гетероциклических дикарбоновых кислот [1, 15, 16]. Тем не менее, при этом наибольшее число исследований посвящено свойствам и применению тетра-*n*-октиламида дигликолевой кислоты – ТОДГА (формула III, рис. 3), сочетание свойств которого близко

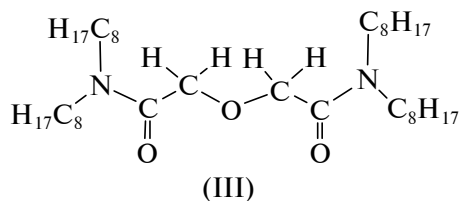


Рис. 3. Строение молекулы тетра-*n*-октиламида дигликолевой кислоты (ТОДГА)

к оптимальному для всего комплекса применений при работе с ядерными делящимися материалами и ОЯТ. Можно считать, что это соединение и его свойства на данный момент изучены наиболее подробно в данном классе лигандов.

В целом, можно констатировать, что на основе диамидных лигандов создаются не только экстракционные системы, но и селективные ионообменные смолы

[17—20], мембранные материалы [21—24], сенсоры [22, 25, 26], а также селективные сорбенты [27—30].

Содержащие амидные лиганды системы для экстракции, концентрирования и разделения ионов Ln^{n+} и An^{n+} используются, в основном, для их перевода из водных сред в неводные органические среды или в ионные жидкости. Значительно меньше число работ, в которых исследуется возможность использования сверхкритических (СК) флюидов в качестве фазы, в которую экстрагируются ионы металлов групп лантана и актиния. Тем не менее, имеется несколько видов работ, в которых исследуются процессы с участием СК-сред, содержащих лиганды-комплексобразователи.

К первому условному виду относятся работы, в которых применяются СК-среды на основе диоксида углерода [31—37]; при этом в качестве лиганда используют в основном трибутилфосфат (ТБФ). Лишь в работе [36] в качестве лиганда был выбран ТОДГА.

В работах второго условного вида [38—40] в качестве основы СК-среды исследованы фреоны, в частности — HFC-134a. В качестве лигандов-комплексобразователей использован ТБФ и β -дикетоны. В такого рода системах продемонстрирована высокая эффективность по извлечению U, Th и Pu из оксидов и нитратов. Показано, что фреон HFC-134a имеет определенное преимущество перед СК-СО₂ — при прочих равных условиях позволяет снизить давление процесса экстракции [41].

Последний фактор является весьма важным с точки зрения безопасности проведения процессов под давлением. При этом следует подчеркнуть, что полученный в работе [41] вывод является весьма частным. Для того, чтобы определить возможности проведения процессов с необходимой эффективностью в широком диапазоне параметров состояния необходимо получить возможно более полную информацию о фазовых равновесиях в системах вода—лиганд—СК-флюид различного качественного и количественного состава, а также информацию о распределении ионов Ln^{n+} и An^{n+} между водной и СК-фазами.

Цель настоящей работы — получение данных по растворимости одного из наиболее перспективных лигандов — тетра-*n*-октиламида дигликолевой кислоты (ТОДГА) в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂), а также о влиянии на растворимость ТОДГА присутствия в системе водных растворов азотной кислоты различной концентрации. Именно такого рода системы присутствуют в различных существующих и перспективных технологических процессах переработки ОЯТ.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Очистка технического ТОДГА

В работе использовали ТОДГА производства АО «Аксион — Редкие и Драгоценные Металлы», Россия (технический продукт с содержанием 96 % ТОДГА). Его подвергали дополнительной очистке в хроматографической колонне, заполненной силикагелем (производство Merck, Германия; фракция 63—200 мкм). В качестве элюента использовали смесь, состоящую из петролейного эфира 40—70 (производство «Компонент-реактив», Россия, квалификация «для спектроскопии»), этилацетата («Компонент-реактив», Россия, х.ч.) и метанола

(«Химмед», Россия, ос.ч.) в объемном соотношении 77 : 20 : 3 соответственно. Чистоту полученной ТОДГА (100 %) подтверждали методом сверхкритической (СК) флюидной хроматографии.

Хроматографический анализ ТОДГА

Определение содержания ТОДГА в образцах проводили методом СК-флюидной хроматографии на хроматографе Waters Acquity UPC² (Waters, США) с диодно-матричным спектрофотометрическим и одноквадропольным масс-спектрометрическим детекторами. В качестве основного компонента подвижной фазы использовали диоксид углерода (>99,8 %, Линде Газ Рус, Россия), в качестве соразтворителя — метанол («Химмед», Россия, ос.ч.). Условия анализа ТОДГА: колонка — Luna C18-2 (150´4,6 мм, 5 мкм, Phenomenex, США), температура колонки — 313 К, скорость потока подвижной фазы — 2 мл/мин, состав подвижной фазы — CO₂:метанол (95:5 по объему при температуре подающей головки насоса -2 °С), противодавление в системе — 15 МПа. Объем вводимой на колонку пробы составлял 3 мкл. Детектирование ТОДГА проводили спектрофотометрически на длине волны 220 нм; количественное определение содержания ТОДГА в пробе осуществляли по калибровочной зависимости. Для качественной оценки присутствия примесей использовали масс-спектрометрическое детектирование в режиме положительных ионов (ESI+).

Образцы для построения калибровочной зависимости интенсивности сигнала ТОДГА от его содержания в пробе готовили следующим образом: в мерные колбы на 25 мл на аналитических весах помещали навески ТОДГА из расчета получения растворов с концентрацией 0,5–2 г/л, после чего в колбы добавляли 3 мл изопропанола и перемешивали содержимое до растворения ТОДГА; раствор доводили до метки изопропанолом, тщательно перемешивали и фильтровали через шприцевые фильтры (PTFE, 0,22 мкм).

Анализ каждого образца повторяли минимум трижды, после чего проводили интегрирование пика ТОДГА средствами программного обеспечения Empower 3 (Waters, США). Результаты параллельных измерений усредняли. По полученным данным строили калибровочные зависимости (рис. 4).

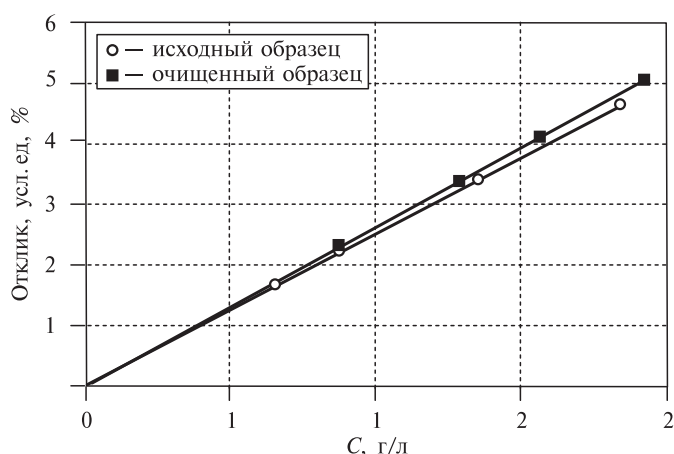


Рис. 4. Калибровочные зависимости для количественного определения содержания ТОДГА в пробе

Определение концентрации азотной кислоты

Концентрацию кислоты в растворах определяли методом щелочного титрования раствором NaOH. Растворы щелочи для титрования готовили растворением навески сухого NaOH («Химия 21 век», Россия, х. ч.) в дистиллированной воде с последующим определением концентрации титрованием стандартным 0,1 Н раствором HCl. Стандартные растворы соляной кислоты предварительно получали из стандартных растворов («Уралхиминвест», Россия). В качестве индикатора использовали фенолфталеин. Каждую пробу титровали минимум два раза для исключения случайной ошибки.

Растворимость ТОДГА в СК-СО₂

В автоклав (смотровую ячейку) объемом 26,0 мл помещали навеску ТОДГА и при интенсивном перемешивании и термостатировании небольшими порциями при заданной температуре и возрастающем давлении подавали СО₂ до исчезновения отдельной фазы ТОДГА или до предельного рабочего давления ~38 МПа. Автоклав взвешивали для определения количества СО₂ в системе, после чего рассчитывали состав системы в точке растворения ТОДГА.

Равновесия в системе ТОДГА—вода—азотная кислота—СО₂

Опыты проводили в порядке, аналогичном описанному (см. выше), однако помимо ТОДГА в ячейку помещали навеску раствора азотной кислоты. После достижения давления, при котором исчезала отдельная фаза ТОДГА (или предельного рабочего давления) систему выдерживали 20 мин при интенсивном перемешивании, проводили взвешивание автоклава и отбирали около 3 мл водной фазы для титриметрического определения остаточного содержания азотной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовые равновесия в системе ТОДГА—СК-СО₂

Первичным материалом для построения различных зависимостей, определяющих состояние системы ТОДГА—СК-СО₂, служат данные о величине давления в системе, при котором исчезает фаза ТОДГА при напуске диоксида углерода в смотровую ячейку высокого давления, и величина привеса ячейки в указанной точке, которая равна массе напущенного в нее СО₂. Эти данные позволяют вычислить ряд важнейших показателей:

— исходя из известных масс СО₂ и ТОДГА, рассчитывается массовая доля ТОДГА в системе, а с учетом их количеств, равных молекулярным массам 44,01 и ~581 г/моль для СО₂ и ТОДГА, соответственно) — мольная доля;

— путем деления массы СО₂ на известный объем ячейки может быть получено значение плотности СК-СО₂, которое позволяет сопоставить свойства двойной системы со свойствами чистого диоксида углерода.

На рис. 5 приведена зависимость давления, при котором происходит исчезновение фазы ТОДГА, от количества внесенного в систему ТОДГА, выраженного через его мольную долю в насыщенном растворе. Фактически, приведенные на этом рисунке графики показывают зависимость растворимости ТОДГА в СК-СО₂ от параметров состояния — температуры и давления.

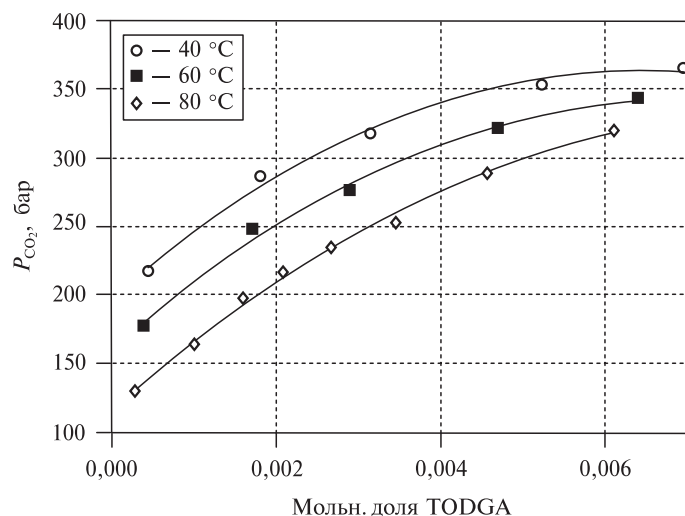


Рис. 5. Зависимость давления, при котором происходит исчезновение фазы ТОДГА, от количества внесенного в систему ТОДГА

Однако с точки зрения оценки состояния веществ и системы межмолекулярных связей в СК-фазе, больший интерес представляет зависимость давления от плотности CO_2 . На рис. 6 точками представлены полученные экспериментальные данные, а сплошными кривыми — зависимости давления от плотности CO_2 , вычисленные на основании данных [42, 43].

Поскольку собственное давление насыщенных паров ТОДГА при температурах наших экспериментов ничтожно (температура нормального кипения ТОДГА $>673K$), можно утверждать, что с ростом мольной доли ТОДГА (X) в двойной системе давление все более превышает сумму давлений, создаваемых индивидуальными веществами при тех же температурах и плотностях. Причем уже при X существенно мернее 10^{-2} величина этого превышения (ΔP_2) достигает десятков атмосфер и растет практически линейно с ростом X

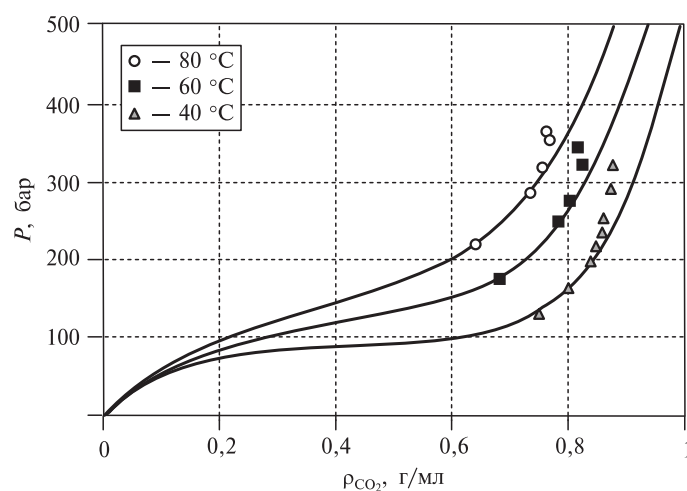


Рис. 6. Зависимость величины давления от плотности CO_2 при различных температурах

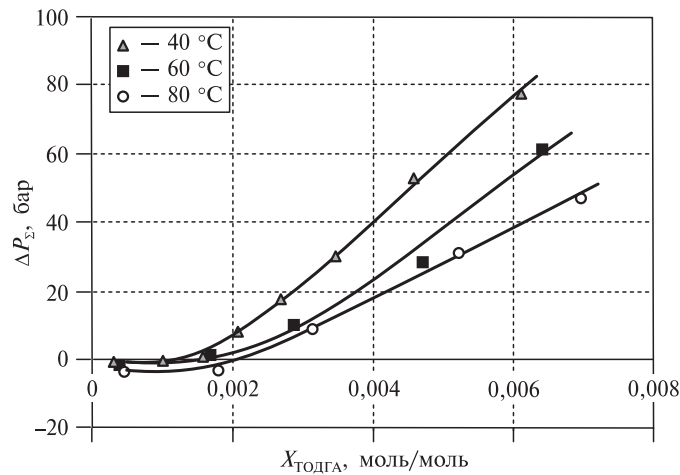
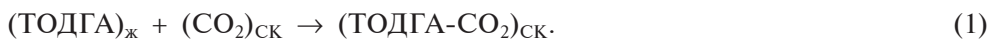


Рис. 7. Зависимость превышения давления в системе над суммарным давлением индивидуальных компонентов в системе от мольной доли ТОДГА при различных температурах

(см. рис. 7). Это означает, что величина параметра Кричевского ($Kr = \lim[dP/dX]$ при $X \rightarrow 0$) для данной системы положительна. Это, в свою очередь, указывает на то, что внесение ТОДГА в СК-СО₂ приводит к нарушению системы межмолекулярных взаимодействий в преобладающем компоненте (СО₂).

Такой эффект можно было бы объяснить значительными размерами молекулы ТОДГА по сравнению с СО₂ и отсутствием специфических взаимодействий между молекулами двух типов. Однако последнее утверждение не представляется бесспорным, поскольку молекула СО₂ может выступать как акцептор спаренных электронов (кислота Льюиса), а в молекуле ТОДГА присутствует два трехкоординированных атома азота в амидных группах и несколько атомов кислорода, которые могут быть слабыми донорами электронной пары. На возможность возникновения дативной связи между молекулами СО₂ и ТОДГА указывает достаточно высокая растворимость последнего. Достаточно сказать, что при мольной доле ТОДГА в системе порядка 10^{-3} – 10^{-2} его концентрация во флюидной фазе на много порядков превышает концентрацию в насыщенных парах этого соединения в изученном диапазоне температур.

Наконец, полученные зависимости позволяют поставить вопрос о термодинамических параметрах растворения ТОДГА в СК-СО₂. Так, знак и величина теплового эффекта могут быть определены по зависимости концентрации насыщенного раствора (мольной доли растворенного вещества в нем) при постоянной плотности растворителя от температуры. Эта зависимость, построенная при плотности СК-СО₂ равной 0,75 г/мл, представлена на рис. 8а (натуральные координаты) и рис. 8б (зависимость логарифма от обратной температуры) (кривая 1). Очевидным образом растворимость ТОДГА в СК-СО₂ растет при повышении температуры, что указывает на эндотермический характер растворения, протекающего по реакции (1):



Представленная кривой 1 на рис. 8 зависимость довольно точно аппроксимируется выражением $X = 1,40 \cdot 10^5 \exp[-6261/T]$. Если в первом приближении

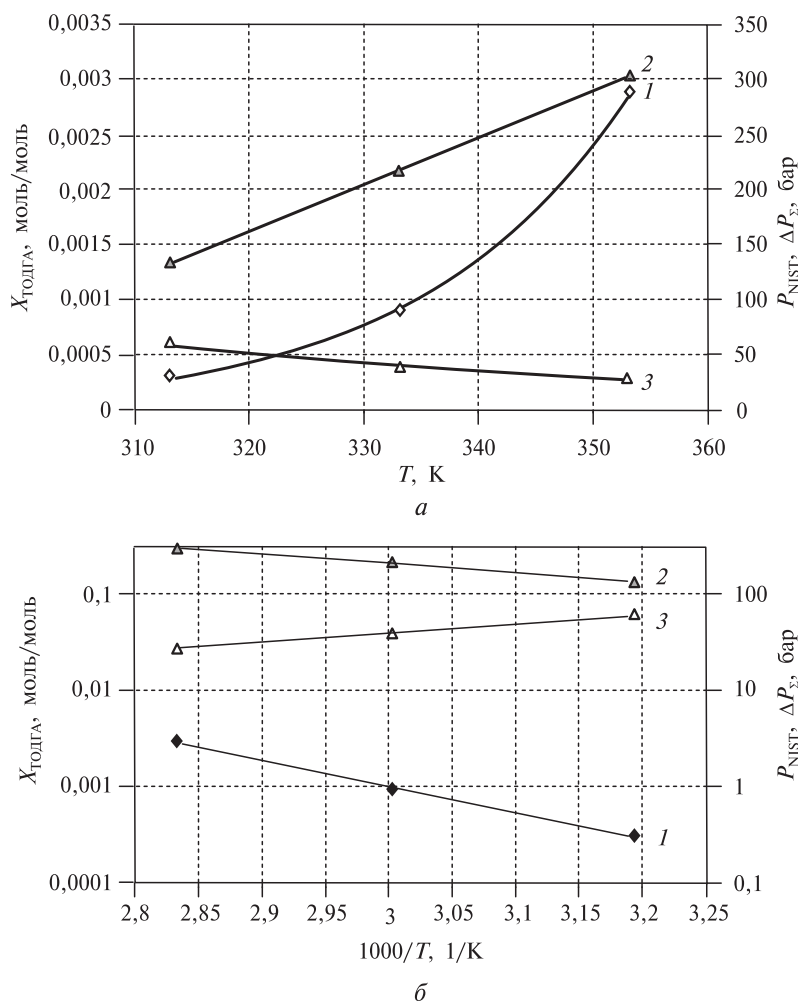


Рис. 8. Зависимость концентрации насыщенного раствора (мольной доли растворенного ТОДГА) при постоянной плотности растворителя ($0,75 \text{ г/см}^3$) и давления от температуры: *a* — натуральные координаты; *б* — зависимости величин в логарифмическом масштабе от обратной температуры

тепловой эффект реакции (1) считать независимым от концентрации ТОДГА в СК-фазе, то на основании приведенного выражения и уравнения Вант-Гоффа величина теплоты растворения составляет $\sim 57 \text{ кДж/моль}$.

На тех же рис. 8*a–б* приведены зависимости давления СК- CO_2 от температуры при постоянной плотности $0,75 \text{ г/см}^3$, рассчитанные по данным [42, 43] и обозначенные как $P(\text{NIST})$. Отметим вполне очевидный факт, что рост давления гораздо более существен, чем это предполагается по уравнению состояния идеального газа (Клапейрона—Менделеева). Если формально аппроксимировать зависимости, представленные кривыми 2 на рис. 8*a–б*, уравнением Вант-Гоффа и приписать коэффициенту в экспоненте физический смысл энергии межмолекулярного взаимодействия в чистом СК- CO_2 , то эта величина составит $\sim 21 \text{ кДж/моль}$. При всей условности такой «энергетической» интерпретации температурных зависимостей давления СК- CO_2 и растворимости в

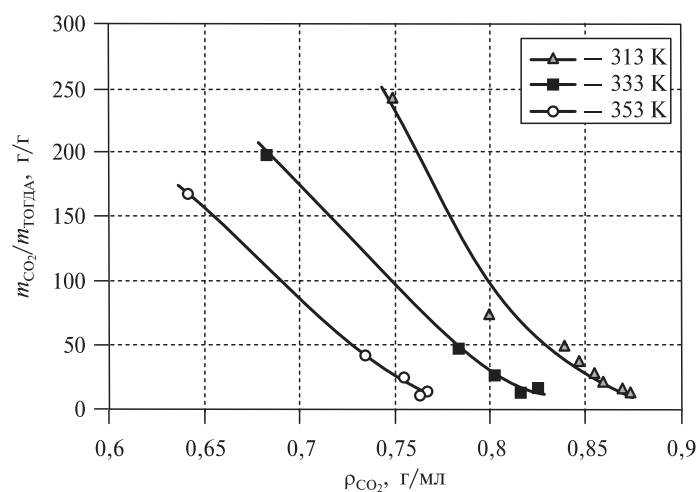


Рис. 9. Зависимости количества CO_2 , необходимого для полного растворения определенного количества ТОДГА, от плотности СК- CO_2 для различных температур

нем ТОДГА при постоянной плотности CO_2 в системе, можно констатировать, что энергия сольватации ТОДГА плотным диоксидом углерода в СК-фазе не компенсирует суммарных энергозатрат на нарушение систем межмолекулярного взаимодействия в растворителе и растворяемом веществе.

Наконец, рассмотрим зависимость величины ΔP_{Σ} от температуры при постоянной $X=0,005$ (кривые 3 на рис. 8а—б). Обращает на себя внимание негативный ход температурной зависимости, т.е. снижение величины ΔP_{Σ} с ростом температуры. Это можно интерпретировать как указание на снижение влияния ТОДГА на межмолекулярные взаимодействия в СК- CO_2 . Иными словами, чем менее прочна система межмолекулярных взаимодействий в СК- CO_2 , тем ниже неаддитивность суммарного давления в двойной системе.

С практической точки зрения интересным может быть количество CO_2 , необходимое для полного растворения определенного количества ТОДГА. На рис. 9 представлены зависимости этой величины от плотности СК- CO_2 для различных температур.

Как видно из приведенных графиков, с ростом температуры одно и то же количество CO_2 способно растворить равное количество ТОДГА при существенно более низкой плотности, т.е. содержании CO_2 в единице объема. Однако (см. далее рис. 10) ввиду сложной зависимости между давлением, плотностью и температурой, зависимость от давления обратная — с ростом температуры для введения в систему CO_2 , необходимого для растворения единицы массы ТОДГА, требуется более высокое давление.

Система вода—азотная кислота—ТОДГА— CO_2

В таблице приведены данные экспериментов, на основании которых делались заключения о переходе азотной кислоты в СК-фазу и о растворимости ТОДГА в двухфазной системе.

Как следует из приведенных данных, изменения концентрации азотной кислоты в водной фазе фиксируются на уровне $\sim 10^{-2}$ моль/л, что сопоставимо с ошибкой методики определения. Более того, знак фиксированного изменения не всегда отрицательный, т.е. соответствует убыли концентрации

кислоты в водной фазе. На этом основании можно было бы сделать вывод о том, что азотная кислота не переходит в СК-фазу в заметных количествах.

Следует, однако, принять во внимание тот факт, что с ростом содержания в системе азотной кислоты возрастает количество CO_2 , необходимое для полного растворения ТОДГА. Иными словами, растворимость ТОДГА снижается с ростом общей кислотности системы.

Здесь важно отметить, что отбираемые на анализ порции водной фазы (раствора кислоты) во всех случаях были мутными. После нескольких часов выдержки они становились прозрачными, но на поверхности наблюдались капли ТОДГА. Это свидетельствует о частичном переходе ТОДГА в водную фазу под давлением CO_2 и снижении его растворимости при декомпрессии. Таким образом, следует считать, что вся масса введенного в систему ТОДГА не переходит в СК-фазу, но распределяется между двумя фазами — жидкой (основной компонент по массе и мольной доле — вода) и сверхкритической (основной компонент — CO_2). Определить количественно состав этих фаз и коэффициенты распределения ТОДГА между ними на основании имеющихся данных не представляется возможным.

Соответственно, невозможно сделать однозначного вывода о том, в какой из двух фаз снижается растворимость ТОДГА с ростом содержания азотной кислоты в системе. Однако можно утверждать, что все четыре компонента, присутствующие в ней, оказывают существенное влияние на изучаемые равновесия.

Это положение доказывается сравнением двух аналогичных зависимостей: отношения массы CO_2 , необходимой для полного растворения ТОДГА, от суммарного давления, полученного в двух- (ТОДГА—СК— CO_2) и в четырехкомпонентной (вода—азотная кислота—ТОДГА— CO_2) системах. Эти зависимости представлены на рис. 10. Во-первых, обращает на себя внимание существенное различие в количествах CO_2 , необходимого для полного растворения ТОДГА. При относительно низких давлениях (и, соответственно, малых количествах растворенного ТОДГА) расход CO_2 ниже в многокомпонентной системе.

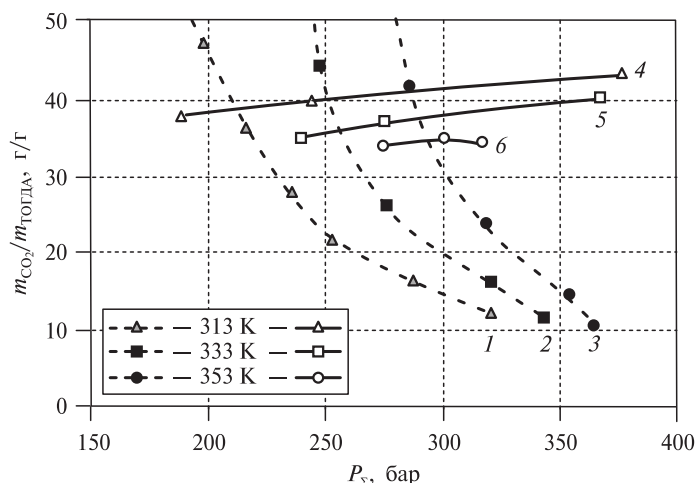


Рис. 10. Зависимости отношения массы CO_2 , необходимой для полного растворения ТОДГА, от суммарного давления, полученные в двух- (ТОДГА— CO_2 , кривые 1, 2, 3) и четырехкомпонентной (вода—азотная кислота—ТОДГА— CO_2 , кривые 4, 5, 6) системах

**Равновесия в системе
тетра-*n*-октиламид дигликолевой кислоты—вода—азотная кислота—диоксид углерода**

Таблица

Концентрации азотной кислоты в водной фазе до ($C_{0\text{HNO}_3}$) и после растворения ТОДГА в СК- CO_2 (C_{HNO_3}), давление в системе, при котором исчезает отдельная фаза ТОДГА (P_{sol}), и масса CO_2 , введенного на момент исчезновения фазы ТОДГА (m_{CO_2}) при различных температурах

$m_{\text{ТОДГА}}, \text{Г}$	$m_{\text{HNO}_3}, \text{Г}$	$C_{0\text{HNO}_3}, \text{МОЛЬ/Л}$	$C_{\text{HNO}_3}, \text{МОЛЬ/Л}$	$P_{\text{sol}}, \text{бар}$	$m_{\text{CO}_2}, \text{Г}$	$m_{\text{CO}_2}: m_{\text{ТОДГА}}$	$P: m_{\text{CO}_2}, \text{бар/Г}$
313,15 К							
0,47	4,98	0	0	186	17,61	37,47	10,56
0,46	4,99	0,1	0,13	188,1	17,51	38,07	10,74
0,46	5,31	1,48	1,45	244	18,34	39,87	13,30
0,46	5,49	3,04	2,92	377,7*	19,96*	43,39*	18,92*
333,15 К							
0,45	4,98	0	0	231,5	16,47	36,60	14,06
0,47	4,99	0,1	0,1	240,1	16,46	35,02	14,59
0,46	5,25	1,48	1,48	275,9	17,08	37,13	16,15
0,46	5,43	3,04	2,91	367,5	18,53	40,28	19,83
353,15 К							
0,46	4,99	0	0	269,5	15,26	33,17	17,66
0,45	4,99	0,1	0,1	274,3	15,34	34,09	17,88
0,49	5,23	1,48	1,48	301,5	17,1	34,90	17,63
0,47	5,42	3,04	2,92	317	16,11	34,28	19,68
313,15 К							
0,89	5	0,1	0,12	240	24,88	21,34	12,64
0,9	5,2	1,48	1,49	363,6	25,57	21,63	18,67
0,91	5,46	3,04	—	380**	25,97**	21,54**	19,39**
333,15 К							
0,95	4,99	0,1	0,11	285,7	22,88	17,83	16,86541
0,91	5,27	1,48	1,49	25,9	23,77	19,33	18,52757
0,9	5,46	3,04	2,87	3,82**	24,56**	20,22**	20,78022
353,5 К							
0,93	4,98	0,1	0,11	315,7	22,1	17,41	19,50
0,9	5,21	1,48	1,43	336,7	22,44	18,14	20,62
0,91	5,45	3,04	2,96	381,9**	23,18**	18,48**	22,71**

* — нет полного растворения ТОДГА; визуально осталась 1 капля жидкости.

** — нет полного растворения ТОДГА; визуально осталось более половины исходного объема.

Однако наблюдается совершенно различный ход зависимостей $m_{\text{CO}_2}/m_{\text{ТОДГА}}$ vs. P для двух систем: в двухкомпонентной системе с ростом давления (и плотности CO_2 — см. рис. 9) резко падает величина $m_{\text{CO}_2}/m_{\text{ТОДГА}}$, тогда как в четырехкомпонентной наблюдается ее возрастание. В результате в четырехкомпонентной системе при возрастании количества растворяемого ТОДГА требуемое количество CO_2 становится существенно выше.

К сожалению, для случая четырехкомпонентной системы не представляется возможным построить зависимость $m_{\text{CO}_2}/m_{\text{ТОДГА}}$ от плотности CO_2 , аналогичную приведенной на рис. 10, поскольку состав отдельных фаз в системе неизвестен.

Также различен и ход зависимостей $m_{\text{CO}_2}/m_{\text{ТОДГА}}$ vs. P от температуры. В этом случае возрастание количества CO_2 (необходимого для растворения ТОДГА) при повышении температуры в четырехкомпонентной системе можно качественно объяснить снижением растворимости CO_2 в воде. Соответственно, при равном суммарном давлении в двухфазной системе его количество во флюидной фазе может оказаться большим при более высокой температуре. Этот вывод, однако, требует наличия более подробной информации о составе фаз и, особенно, плотности флюидной фазы в четырехкомпонентной системе.

К сожалению, также нельзя сделать однозначного вывода о переходе кислоты во флюидную фазу. Хотя количество переходящей кислоты заведомо невелико, даже малые концентрации кислоты могут существенно влиять на физико-химические свойства фазы и характер межмолекулярных взаимодействий в ней. На это может указывать сильное отрицательное влияние азотной кислоты на растворимость ТОДГА в двухфазной системе: при прочих равных условиях для полного растворения ТОДГА с ростом концентрации HNO_3 требуется все более высокое давление и все большее количество введенного в систему CO_2 . Следует также принимать в расчет частичный переход ТОДГА в водную фазу.

На изменение характера межмолекулярных взаимодействий во СК-фазе в четырехкомпонентной системе (по сравнению с двухкомпонентной) указывает

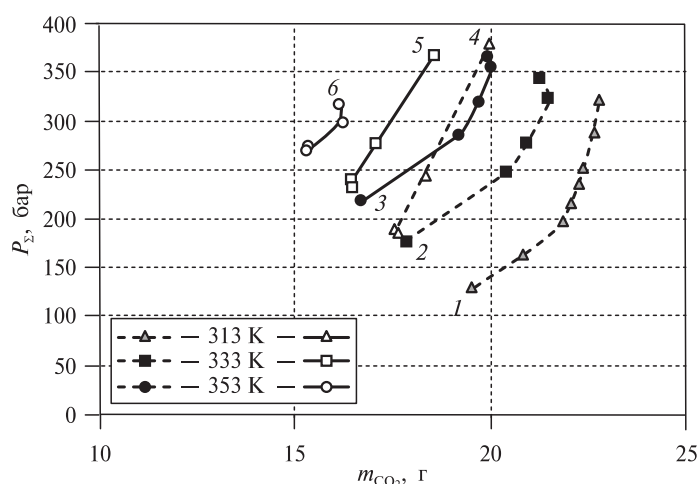


Рис. 11. Различия в суммарных давлениях в двух- (кривые 1, 2, 3) и четырехкомпонентной (кривые 4, 5, 6) системах

различие в зависимостях суммарного давления от массы введенного CO_2 (см. рис. 11). Ранее было отмечено, что при введении в СК- CO_2 некоторых количеств ТОДГА происходит резкое возрастание суммарного давления при равной плотности CO_2 в системе (см. рис. 6 и 7). В присутствии воды и азотной кислоты это возрастание еще более существенно — при равных количествах введенного CO_2 давление возрастает на сотни бар. Это может быть объяснено только дальнейшим разрушением «сетки» межмолекулярного взаимодействия в СК- CO_2 в присутствии высокополярных соединений.

Подчеркнем, что указанные закономерности (см. рис. 10 и 11) не являются ни изобарами, ни изохорами, а построены вдоль линий исчезновения фазы ТОДГА при введении в систему CO_2 .

Максимальная зафиксированная убыль концентрации азотной кислоты в водной фазе (см. таблицу) наблюдалась при ее наиболее высокой концентрации и температуре эксперимента 353,15 К. Следует, однако, отметить, что при этих условиях СК-фаза приобретает желтую окраску, что может свидетельствовать о протекании процессов окисления органического компонента (ТОДГА) азотной кислотой с образованием оксидов азота, переходящих в СК-фазу (рис. 12, цв. вкладка).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно сделать следующие предположения о роли отдельных компонентов в установлении равновесий в сложной системе.

1. Вода: основной компонент жидкой фазы; в силу высокой полярности, связывает основную часть азотной кислоты и обеспечивает высокую степень ее диссоциации; растворяет часть введенных в систему ТОДГА и CO_2 ; возможно, в некоторой степени переходит в СК-фазу, увеличивая ее полярность.

2. CO_2 : основной компонент СК-фазы, являющейся средой, в которой растворяется ТОДГА; также способствует растворению ТОДГА в водной фазе по не вполне понятному на данном этапе механизму.

3. Азотная кислота: в основном концентрируется в водной фазе; возможно в небольшом количестве переходит во флюидную фазу, снижая ее растворяющую способность в отношении ТОДГА; в высоких концентрациях проявляет свойства окислителя по отношению к ТОДГА, которые более интенсивно проявляются при повышении температуры.

4. ТОДГА: распределяется между водной и флюидной фазами; имея достаточно высокую растворимость в СК-фазе, по-видимому, может играть роль модификатора, повышающего растворимость в ней воды и азотной кислоты за счет специфических взаимодействий.

В целом, полученные данные показывают, что равновесия в изучаемой системе вода—азотная кислота—ТОДГА— CO_2 сложным образом зависят от содержания в ней каждого компонента и от параметров состояния. Важно подчеркнуть, что закономерности, характерные для двойной системы ТОДГА—СК- CO_2 , не могут быть перенесены на четырехкомпонентную систему вода—азотная кислота—ТОДГА— CO_2 , поскольку присутствие в ней высокополярных воды и азотной кислоты оказывает критически сильное воздействие на переход ТОДГА во флюидную фазу, несмотря на весьма низкую растворимость в ей этих соединений.

Вкладка к статье М.О. Костенко, О.О. Паренаго, М.Ю. Синёва,
Я.И. Зуева, А.Э. Лажко «Равновесия в системе тетра-*n*-октиламид
дигликолевой кислоты—вода—азотная кислота—диоксид углерода»



a

б

Рис. 12. Ячейка высокого давления с системой вода—азотная кислота—ТОДГА—CO₂ (5 мл HNO₃ (3,04 М), 0,5 мл ТОДГА):

a — 20 МПа, *б* — 31,7 МПа

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке госкорпорации «Росатом».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аляпышев М.Ю.* Дис. ... докт. хим. наук. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. М., 2022.
2. *Pearson R.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. Vol. 85. No 22. P. 3533.
3. *Pearson R.G.* // J. Chem. Educ. 1968. Vol. 45. No 9. P. 581.
4. *Pearson R.G.* // J. Chem. Educ. 1968. Vol. 45. No 10. P. 643.
5. *Sasaki Y., Choppin G.R.* // Anal. Sci. 1996. Vol. 12. P. 225.
6. *Tachimori S., Suzuki S., Sasaki Yu.* // J. At. Energy Soc. Jpn. 2001. Vol. 43. No 12. P. 1235.
7. *Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19. P. 91.
8. *Sasaki Y., Tachimori S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20. P. 21.
9. *Sasaki Yu., Zhu S. Zh.-X., Sugo Yu., Kimura T.* // J. Nuclear Sci. Technol. 2007. Vol. 44. No 3. P. 405.
10. *Siddall T.H.* // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64. No 1. P. 863.
11. *Siddall T.H., Good M.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29. P. 149.
12. *Gasparini G.M., Grossi G.* // Sep. Sci. Technol. 1980. Vol. 15. P. 825.
13. *Gasparini G.M., Grossi G.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. P. 1233.
14. *Condamines N., Musikas C.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1992. Vol. 10. P. 69.
15. *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Tkachenko L.I., Eliseev I.I., Didenko A.V., Petrov M.L.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29. No 4. P. 619.
16. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Ткаченко Л.И.* // Радиохимия. 2014. Т. 56. Вып. 6. С. 481.
17. *Arko B.T., Dan D., Adelman S.L., Kimball D.B., Kozimor S.A., Nhu Lam M., Mocko V., Shafer J.C., Stein B.W., Thiemann S.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. Vol. 60. No 39. P. 14282.
18. *Rychkov V., Baulin V., Kirillov E., Kirillov S., Bunkov G., Smyshlyayev D., Botalov M., Semishchev V., Malyshev A., Taukin A., Yuldashbaeva A., Gaidashov E.* // Hydrometallurgy. 2021. Vol. 204. P. 105720.
19. *Yadav A.G., Valsala T.P., Bhatt R.B., Mohapatra P.K.* // J. Chromatography A. 2022. Vol. 1669. P. 462928.
20. *Flores R., Momen M.A., Healy M.R., Moyer B.A., Bryantsev V.S.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2022. Vol. 40. No 1—2. P. 6.
21. *Bhattacharyya A., Ansari S.A., Prabhu D.R., Kumar D.R., Mohapatra P.K.* // Separation Science and Technology (Philadelphia). 2019. Vol. 54. No 9. P. 1512.
22. *Khaydukova M., Milityn D., Karnaukh M., Griner B., Selucky P., Babain V., Wilden A., Kirsanov D., Legin A.* // Chemosensors. 2019. Vol. 7. No 3. P. 41.
23. *Kumar R., Ansari S.A., Kandwal P., Mohapatra P.K.* // Applied Radiation and Isotopes. 2021. Vol. 170. P. 109604.
24. *Mahanty B., Verma P.K., Mohapatra P.K., Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Radiochimica Acta. 2022. Vol. 110. No 4. P. 229.
25. *Legin A.V., Babain V.A., Kirsanov D.O., Mednova O.V.* // Sensors and Actuators. B: Chemical. 2008. Vol. 131. No 1. P. 29.
26. *Mahanty B., Satpati A.K., Mohapatra P.K.* // J. Electroanal. Chem. 2018. Vol. 808. P. 340.
27. *Zhang A., Kuraoka E., Kumagai M.* // Separation and Purification Technology. 2006. Vol. 50. No 1. P. 35.
28. *Horiuchi Y., Watanabe S., Sano Y., Takeuchi M., Kida F., Arai T.* // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2021. Vol. 330. No 1. P. 237.
29. *Kostenko M., Parenago O.* // Molecules. 2022. Vol. 27. No 1. P. 31.
30. *Milyutin V.V., Fedoseev A.M., Shilov V.P., Nekrasova N.A.* // Radiochemistry. 2022. Vol. 64. No 2. P. 171.
31. *Samsonov M.D., Wai C.M., Lee S.C., Kulyako Y.M., Smart N.G.* // Chem. Commun. 2001. P. 1868.
32. *Trofimov T.I., Samsonov M.D., Lee S.C., Myasoedov B.F., Wai C.M.* // Mendeleev Commun. 2001. No 4. P. 129.

33. *Samsonov M.D., Trofimov T.I., Vinokurov S.E., Lee S.C., Myasoedov B.F., Wai C.M.* // J. Nuclear Sci. Technol. Suppl. 3. Nov. 2002. P. 263.
 34. *Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 5. С. 453.
 35. *Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Samsonov M.D., Myasoedov B.F.* // Mendeleev Commun. 2003. No 6. P. 15.
 36. *Kanekar A.S., Pathak P.N., Mohapatra P.K.* // Separation Sci. Technol. (Philadelphia). 2015. Vol. 50. No 3. P. 471.
 37. *Shadrin A.Yu., Shafikov D.N., Kamachev V.A., et al.* // ISSF. 2009. Pr. 116. P. 264.
 38. *Камачев В.А., Шадрин А.Ю., Мурзин А.А., Шафиков Д.Н.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 3. С. 48.
 39. *Shadrin A., Kamachev V., Murzin A., Shafikov D.* // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 42. P. 347.
 40. *Камачев В.А., Бабаин В.А., Киселева Р.Н. и др.* // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 6. С. 543.
 41. *Камачев В.А.* Дис. ... канд. техн. наук. Радиевый институт им. В.Г. Хлопина. Спб., 2017.
 42. Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, SRD 69 (<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>).
 43. *Span R., Wagner W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. Vol. 25. No 6. P. 1509.
-
-

EQUILIBRIA IN «DIGLYCOLIC ACID TETRA-*n*-OCTYLAMIDE—WATER—NITRIC ACID CARBON DIOXIDE» SYSTEM

M.O. Kostenko — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-7151-678X. E-mail: kostenko@supercritical.ru

O.O. Parenago — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-4329-3662. E-mail: oparenago@scf-tp.ru

M.Yu. Sinev — N.N. Semenov Federal Research Center «Chemical Physics», Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-3183-3721. E-mail: mysinev@yandex.ru

Ya.I. Zuev — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-1278-3984. E-mail: zuev@supercritical.ru

A.E. Lazhko — M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemical Faculty, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-8279-0859. E-mail: alexeylazhko@mail.ru

Data on the solubility of diglycolic acid tetra-*n*-octylamide (TODGA) in supercritical (SC) carbon dioxide at 310–360 K and 80–250 bar were obtained. The effect of the presence of an aqueous phase containing nitric acid on the solubility of TODGA in SC CO₂ was studied. It is shown that the equilibria in the «TODGA—water—nitric acid—CO₂» system depend in a complex way on the content of each component in it and on the state parameters. The regularities characteristic of the binary system «TODGA—SC—CO₂» cannot be transferred to the 4-component system «TODGA—water—nitric acid—CO₂», since the presence of highly polar water and nitric acid in it has a critically strong effect on the transition of TODGA into the fluid phase, despite the very low solubility of these compounds in it.

Key words: diglycolic acid tetra-*n*-octylamide, supercritical fluid extraction, carbon dioxide, water, nitric acid, phase equilibria.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was carried out with the financial support of the Rosatom State Corporation.

REFERENCES

1. *Alyapyshev M.Yu.* Extended Abstract of Doctoral (Radiochemistry) Dissertation. M.V. Lomonosov Moscow State University. Moscow, 2022 (*in Russ.*)
2. *Pearson R.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. Vol. 85. No 22. P. 3533.
3. *Pearson R.G.* // *J. Chem. Educ.* 1968. Vol. 45. No 9. P. 581.
4. *Pearson R.G.* // *J. Chem. Educ.* 1968. Vol. 45. No 10. P. 643.
5. *Sasaki Y., Choppin G.R.* // *Anal. Sci.* 1996. Vol. 12. P. 225.
6. *Tachimori S., Suzuki S., Sasaki Yu.* // *J. At. Energy Soc. Jpn.* 2001. Vol. 43. No 12. P. 1235.
7. *Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2001. Vol. 19. P. 91.
8. *Sasaki Y., Tachimori S.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2002. Vol. 20. P. 21.
9. *Sasaki Yu., Zhu S Zh.-X., Sugo Yu., Kimura T.* // *J. Nuclear Sci. Technol.* 2007. Vol. 44. No 3. P. 405.
10. *Siddall T.H.* // *J. Phys. Chem.* 1960. Vol. 64. No 1. P 863.
11. *Siddall T.H., Good M.L.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967. Vol. 29. P. 149.
12. *Gasparini G.M., Grossi G.* // *Sep. Sci. Technol.* 1980. Vol. 15. P. 825.
13. *Gasparini G.M., Grossi G.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1986. Vol. 4. P. 1233.
14. *Condamines N., Musikas C.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1992. Vol. 10. P. 69.
15. *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Tkachenko L.I., Eliseev I.I., Didenko A.V., Petrov M.L.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2011. Vol. 29. No 4. P. 619.
16. *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Tkachenko L.I.* // *Radiochemistry.* 2014. Vol. 56. No 6. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=34099581&selid=24022273> P. 565 (*in Russ.*)
17. *Arko B.T., Dan D., Adelman S.L., Kimball D.B., Kozimor S.A., Nhu Lam M., Mocko V., Shafer J.C., Stein B.W., Thiemann S.L.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. Vol. 60. No 39. P. 14282.
18. *Rychkov V., Baulin V., Kirillov E., Kirillov S., Bunkov G., Smyshlyayev D., Botalov M., Semenishchev V., Malyshev A., Taukin A., Yuldashbaeva A., Gaidashov E.* // *Hydrometallurgy.* 2021. Vol. 204. P. 105720.
19. *Yadav A.G., Valsala T.P., Bhatt R.B., Mohapatra P.K.* // *J. Chromatography A.* 2022. Vol. 1669. P. 462928.
20. *Flores R., Momen M.A., Healy M.R., Moyer B.A., Bryantsev V.S.* // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* 2022. Vol. 40. No 1–2. P. 6.
21. *Bhattacharyya A., Ansari, S.A., Prabhu, D.R., Kumar D.R., Mohapatra P.K.* // *Separation Science and Technology (Philadelphia).* 2019. Vol. 54. No 9. P. 1512.
22. *Khaydukova M., Milityn D., Karnaukh M., Grüner B., Selucký P., Babain V., Wilden A., Kirsanov D., Legin A.* // *Chemosensors.* 2019. Vol. 7. No 3. P. 41.
23. *Kumar R., Ansari S.A., Kandwal P., Mohapatra P.K.* // *Applied Radiation and Isotopes.* 2021. Vol. 170. P. 109604.
24. *Mahanty B., Verma P.K., Mohapatra P.K., Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // *Radiochimica Acta.* 2022. Vol. 110. No 4. P. 229.
25. *Legin A.V., Babain V.A., Kirsanov D.O., Mednova O.V.* // *Sensors and Actuators. B: Chemical.* 2008. Vol. 131. No 1. P. 29.
26. *Mahanty B., Satpati A.K., Mohapatra P.K.* // *J. Electroanal. Chem.* 2018. Vol. 808. P. 340.
27. *Zhang A., Kuraoka E., Kumagai M.* // *Separation and Purification Technology.* 2006. Vol. 50. No 1. P. 35.
28. *Horiuchi Y., Watanabe S., Sano Y., Takeuchi M., Kida F., Arai T.* // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 2021. Vol. 330. No 1. P. 237.
29. *Kostenko M., Parenago O.* // *Molecules.* 2022. Vol. 27. No 1. P. 31.
30. *Milyutin V.V., Fedoseev A.M., Shilov V.P., Nekrasova N.A.* // *Radiochemistry.* 2022. Vol. 64. No 2. P. 171.
31. *Samsonov M.D., Wai C.M., Lee S.C., Kulyako Y.M., Smart N.G.* // *Chem. Commun.* 2001. P. 1868.

**Равновесия в системе
тетра-*n*-октиламид дигликолевой кислоты—вода—азотная кислота—диоксид углерода**

32. Trofimov T.I., Samsonov M.D., Lee S.C., Myasoedov B.F., Wai C.M. // *Mendeleev Commun.* 2001. No 4. P. 129.
 33. Samsonov M.D., Trofimov T.I., Vinokurov S.E., Lee S.C., Myasoedov B.F., Wai C.M. // *J. Nuclear Sci. Technol. Suppl.* 3. Nov. 2002. P. 263.
 34. Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Samsonov M.D., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2003. Vol. 45. No 5. P. 453 (*in Russ.*).
 35. Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Samsonov M.D., Myasoedov B.F. // *Mendeleev Commun.* 2003. No 6. P. 15 (*in Russ.*).
 36. Kanekar A.S., Pathak P.N., Mohapatra P.K. // *Separation Sci. Technol. (Philadelphia).* 2015. Vol. 50. No 3. P. 471.
 37. Shadrin A.Yu., Shafikov D.N., Kamachev V.A., et al // *ISSF.* 2009. Pr. 116. P. 264.
 38. Kamachev V.A., Shadrin A.Yu., Murzin A.A., Shafikov D.N. // *Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika.* 2007. Vol. 2. No 3. P. 48 (*in Russ.*)
 39. Shadrin A., Kamachev V., Murzin A., Shafikov D. // *J. Supercrit. Fluids.* 2007. Vol. 42. P. 347.
 40. Kamachev V.A., Babain V.A., Riseleva R.N., et.al // *Radiochemistry.* 2003. Vol. 45. No 6. P. 543 (*in Russ.*)
 41. Kamachev V.A. // *Extended Abstract of Can. Sci (Radiochemistry) Dissertation.* V.G. Khlopin Radium Institute. St. Petersburg, 2017 (*in Russ.*).
 42. Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, SRD 69 (<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>).
 43. Span R., Wagner W. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1996. Vol. 25. No 6. P. 1509.
-
-