

Из представленных на рис. 4 результатов по применению различных реагентов следует, что с ростом концентраций кислот повышается эффективность очистки и снижается остаточная удельная активность грунта. Большой эффективностью обладают смешанные растворы серной и фосфорной кислот. При повышении концентрации серной кислоты от 0 до 2 моль/л в смеси с 1М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> наблюдается наиболее резкое снижение удельной активности Cs-137 в грунте с 95 до 5 кБк/кг, что ниже минимальной значимой удельной активности (МЗУА), равной 10 кБк/кг. Дальнейшее увеличение концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> практически не приводит к повышению глубины очистки. Таким образом, анализ термодинамических данных по коэффициентам активности микро- и макрокомпонентов позволил предложить растворы серной и фосфорной кислот для дезактивации грунтов и выбрать их эффективные концентрации (2:1).

Полученные данные по коэффициентам активности микроколичеств сульфата цезия в растворах макрокомпонентов, а также методика их расчета могут быть использованы для моделирования фазовых равновесий и миграции радионуклидов в грунтах и при их дезактивации.

#### Список литературы

1. Пригожин, И. Химическая термодинамика/ И.Пригожин, Р.Дефей.- Новосибирск: Наука, 1966.- 509с.
2. Pizer K.S.// J. Phys. Chem. 1973, v. 77, №2 p. 268-277.
3. Рязанов, М.А. Избранные главы теории растворов. Учебное пособие по спецкурсу./ М.А. Рязанов.- Сыктывкар: Сыктывкарский университет, 1997.- 190с.
4. Фролов Ю.Г. // Успехи химии, 1981, т.50, №3, 429с.
5. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. // Вопросы физической химии растворов электролитов. Л, химия, - 1968. 418 с.
6. Вдовенко м.А., Рязанов М.А. // Радиохимия, - 1965, т. 7, № 5, с. 442 – 449.
7. Чиркина И.В., Шамаев О.М., Николаевский В.Б., Николаев В.П., // Наука производству 2004, № 7, с. 41 – 43.
8. Mc Key H. A.C., Perring T.K.// Trans. Faraday Soc. 1953, v. 49, p. 163-165.

УДК 541.133

Е.Н. Шубнякова, Т.Н. Понамарева, Н.Н. Барботина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

#### **ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ГЛИЦИНА И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

В широком интервале температур измерена удельная электропроводность 1М и 2М водных растворов глицина, содержащих различные количества уксусной кислоты. Добавление глицина приводит к увеличению удельной электропроводности растворов. Энергия активации электропроводности увеличивается с ростом содержания уксусной кислоты и понижается при увеличении температуры раствора.

В настоящей работе в широком интервале температур измерена удельная ЭП водных растворов смесей глицина и уксусной кислоты при концентрациях глицина, равных 1 и 2 моль/л. Измерения удельной ЭП проводились с использованием цифрового автоматического моста переменного тока Е 7-20 в интервале частот 0,5 – 10 кГц. С целью исключения влияния поляризационных эффектов на измеряемое сопротивление

искомое значение сопротивления  $R$  раствора получали путем экстраполяции измеренного значения  $R$  к бесконечной частоте  $F$  в координатах  $R - 1/F$  [1,2].

На рис. 1 в качестве примера приведена зависимость  $R - 1/F$  для смеси, содержащей 1 М  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  и 8 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при температуре 50°C. Как следует из данных, представленных на рис. 1, искомое значение сопротивления  $R$  раствора составляют 706,98 Ом. Калибровка используемых контактных кондуктометрических ячеек осуществлялась с использованием растворов  $\text{KCl}$ , электропроводность которых измерена с высокой точностью [3]. Константа кондуктометрической ячейки равна  $k = 0,1735 \pm 0,0040 \text{ см}^{-1}$ . Измерения проводились в интервале частот 0,5 – 10 кГц. Погрешность измерения удельной ЭП растворов не превышала 0,5 %.

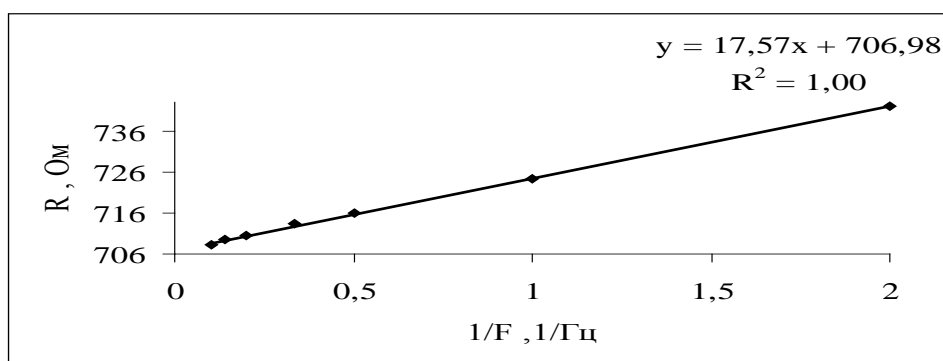


Рис. 1. Зависимость сопротивления водного раствора, содержащего 1 М  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  и 8 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , от обратной частоты;  $t = 50^\circ\text{C}$

На основе измеренных значений удельной ЭП для всех исследованных растворов была рассчитана энергия активации  $E_{\text{э}}$  проводимости. Удельная ЭП водных растворов смесей глицина и уксусной кислоты увеличивается при возрастании температуры, а энергия её активации – снижается. В табл. 1 в качестве примера приведены значения удельной ЭП и энергии её активации для некоторых исследованных растворов.

Таблица 1. Удельная ЭП ( $\kappa$ , См/см) и ее энергия активации ( $E_{\text{э}}$ , кДж/моль) 1 М раствора глицина при концентрациях  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , равных 0,5; 2 и 8 М

$t, ^\circ\text{C}$	$C = 0,5 \text{ M}$		$C = 2 \text{ M}$		$C = 8 \text{ M}$	
	$\kappa \cdot 10^3$	$E_{\text{э}}$	$\kappa \cdot 10^3$	$E_{\text{э}}$	$\kappa \cdot 10^3$	$E_{\text{э}}$
293	2,788		4,733		5,146	
298	3,092	14,6±0,8	5,268	15,1±0,8	5,829	17,4±0,8
303	3,404	14,1±0,8	5,818	14,6±0,8	6,531	16,6±0,8
308	3,722	13,7±0,9	6,382	14,1±0,9	7,252	15,9±0,9
313	4,047	13,2±0,9	6,958	13,7±0,9	7,991	15,3±0,9
318	4,377	12,8±0,9	7,547	13,3±0,9	8,746	14,7±0,9
323	4,712	12,4±0,9	8,147	12,9±0,9	9,517	14,2±0,9
328	5,052	12,1±0,9	8,758	12,5±1,0	10,303	13,7±1,0
333	5,396	11,9±1,0	9,377	12,2±1,0	11,102	13,3±1,0
338	5,742	11,4±1,0	10,005	11,9±1,0	11,913	12,9±1,0
343	6,090	11,2±1,0	10,639	11,7±1,0	12,734	12,6±1,0
348	6,440	10,9±1,1	11,279	11,4±1,1	13,564	12,3±1,1
353	6,789	10,6±1,1	11,923	11,2±1,1	14,401	12,1±1,1
358	7,136	10,4±1,1	12,568	11,0±1,1	15,242	11,8±1,1
363	7,482		13,214		16,086	

При повышении концентрации уксусной кислоты удельная ЭП смесей проходит через максимум, рис. 2, 3.

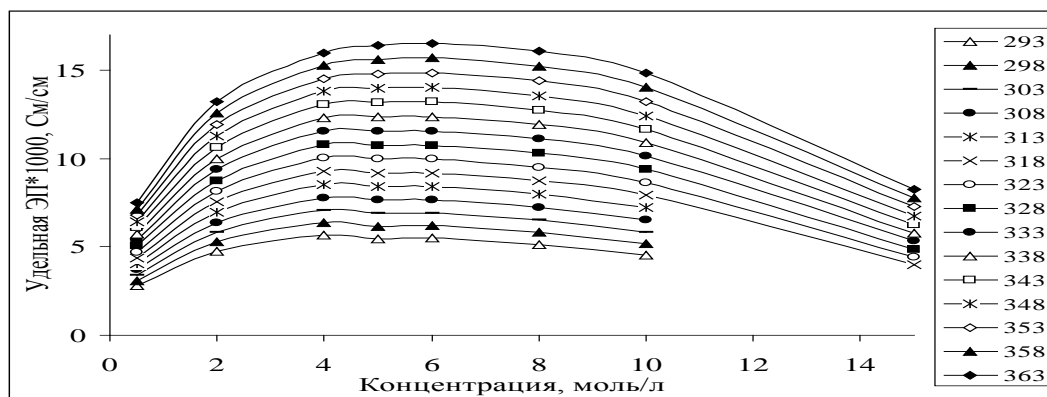


Рис. 2. Зависимость удельной ЭП уксусной кислоты от ее концентрации в 1 М растворе глицина; значения температур (К) указаны на графике

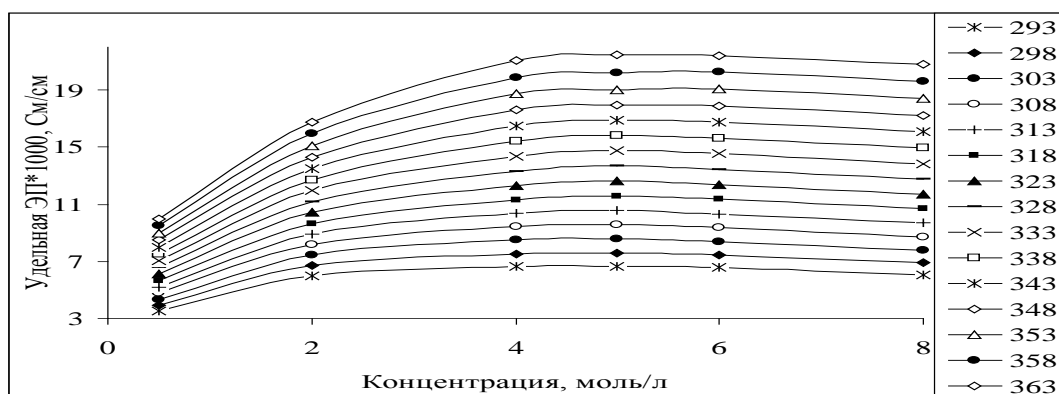


Рис. 3. Зависимость удельной ЭП уксусной кислоты от ее концентрации в 2 М растворе глицина; значения температур (К) указаны на графике

Положение максимума по оси концентраций для всех исследованных растворов практически не зависит от температуры. Максимальная при данной температуре удельная ЭП раствора  $\alpha$ тах использована в данной работе в качестве обобщающего параметра и были рассчитаны значения приведенной ЭП  $\alpha/\alpha$ тах растворов. На рис. 4 представлена зависимость приведенной электропроводности ( $\alpha/\alpha$ тах) смесей  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COOH}$  от концентрации уксусной кислоты при постоянной концентрации глицина, равной 1 М.

Как следует из данных, приведенных на рис. 4 для всех исследованных растворов экспериментальные значения приведенной ЭП укладываются на единую кривую. Зависимость  $\alpha/\alpha$ тах – С была обработана методом наименьших квадратов и получены математические уравнения, позволяющие рассчитать значение удельной ЭП водных растворов смеси  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COOH}$ , при концентрации глицина, равной 1М.

$$\alpha/\alpha\text{тах} = 0,2960 + 0,3619 \cdot C - 0,6461 \cdot 10^{-1} \cdot C^2 + 0,4804 \cdot 10^{-2} \cdot C^3 - 0,1366 \cdot 10^{-3} \cdot C^4, \quad (1)$$

$$\alpha\text{тах} = -6,908 + 0,2309 \cdot 10^{-8} T^4 - 0,7272 \cdot 10^{-14} T^6. \quad (2)$$

В табл. 2 сопоставляются экспериментальные и рассчитанные по уравнениям (1) и (2) значения удельной ЭП водных растворов смеси  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COOH}$ . Как следует из данных этой таблицы, расхождение между измеренными и расчётными значениями ЭП не превышает 4 %.

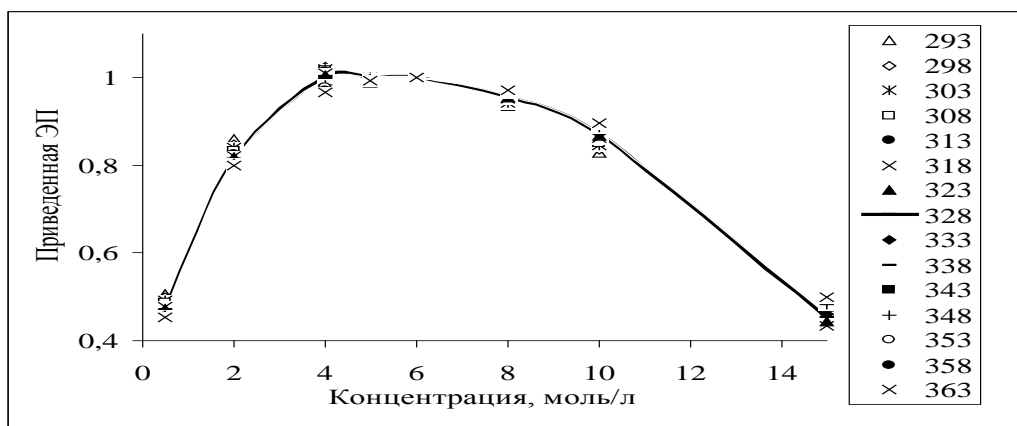


Рис. 4. Зависимость приведенной удельной ЭП  $\text{CH}_3\text{COOH}$  от ее концентрации в 1 М растворе глицина; значения температур (К) указаны на графике

Таблица 2. Измеренные  $\alpha$ (эксп.) и рассчитанные  $\alpha$ (расчет) величины удельной ЭП водных растворов уксусной кислоты в 1 М растворе глицина

Температура, К	$\text{C}(\text{CH}_3\text{COOH})$ , моль/л	$\alpha \cdot 10^3$ , См/см (эксп.)	$\alpha \cdot 10^3$ , См/см (расчет)	$\delta$ , %
293	6	5,504	5,520	0,28
298	8	5,829	5,937	1,86
303	4	7,069	6,804	3,74
308	5	7,638	7,704	0,86
313	8	7,991	8,048	0,71
318	2	7,547	7,325	2,94
323	6	9,961	9,987	0,26
328	4	10,777	10,572	1,91
333	10	10,120	10,319	1,97
338	15	5,801	6,011	3,62
343	0,5	6,090	6,095	0,07
348	15	6,766	6,815	0,72
353	2	11,923	11,864	0,49
358	5	15,617	15,795	1,14
363	10	14,824	14,759	0,44

Необходимо отметить, что увеличение содержания в растворе глицина приводит к существенному возрастанию удельной ЭП смеси по сравнению с ее значением для водных растворов уксусной кислоты [4], что связано, по-видимому, с переходом глицина в протонированную форму. Данный факт подтверждается характером изменения энергии активации ЭП – в содержащих глицин растворах она увеличивается по сравнению с  $E_{\alpha}$ , характерной для кислот и переходит в область значений  $E_{\alpha}$ , присущих для оснований.

#### Список литературы

1. Щербаков В.В. Ермаков В.И. //Электронный журнал "Исследовано в России", <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/1999/036.pdf> .
2. Барботина Н.Н., Кириллов А.Д. //В сб. «Успехи в химии и химической технологии». М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2002. Том 16, вып.4, с.26-27.
3. Y.C. Wu, W.F. Koch, K.W. Pratt. //J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 1991, v.96, p.191.
4. Щербаков В.В., Барботина Н.Н. //Электронный журнал «Исследовано в России». 2006 г. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/031.pdf> . С. 301-304.