

УДК 535.37

© Г. С. Будылин, Е. А. Шишин, В. Г. Петров, С. Н. Калмыков, В. В. Фадеев
 Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
 gleb.budylin@gmail.com

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСОВ УРАНА(VI) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В работе методами классической и кинетической люминесцентной спектроскопии исследуются оптические свойства комплексов уранила. В частности, демонстрируются зависимости фотофизических параметров комплексов урана(VI) от локальных параметров (координации, то есть числа лигандов-анионов, присоединенных непосредственно к атому урана, при изменяющейся концентрации комплекса), от параметров окружения (ионной силы, температуры раствора, концентрации растворенного органического вещества), а также от интенсивности возбуждающего излучения. Показано, что зависимость интегральной люминесценции комплексов уранила является немонотонной функцией концентрации лигандообразующего аниона-фтора в растворе. Кинетические исследования растворов уранила с различной концентраций фульвокислот и гуминовых кислот показывают, что механизм тушения люминесценции уранила растворенным органическим веществом — статический. Исследование влияния интенсивности возбуждающего импульсного лазерного излучения на параметры кинетики люминесценции комплексов урана(VI) указывают, что в случае высоких интенсивностей возбуждающего излучения проявляется дополнительный канал дезактивации возбуждения ионов уранила, являющийся следствием парного процесса дезактивации возбужденных состояний — диффузионно-ограниченной аннигиляции возбужденных состояний. Полученные результаты создают научные предпосылки для развития люминесцентных методов диагностики комплексов урана в природных водах, в частности, для определения их парциальных концентраций в многокомпонентной смеси.

Ключевые слова: уран(VI), кинетическая люминесцентная спектроскопия, комплексообразование, влияние окружения.

G. S. Budylin, E. A. Shirshin, V. G. Petrov, S. N. Kalmykov, V. V. Fadeev
 M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia
 gleb.budylin@gmail.com

LUMINESCENT SPECTROSCOPY OF URANIUM(VI) COMPLEXES IN NATURAL WATERS

We present the investigation of uranium(VI) complexes using steady-state and time-resolved laser induced fluorescence spectroscopy. Dependences of uranyl complexes' photophysical parameters on local environmental parameters (i. e. coordination or anion ligands number in the first coordination sphere), global environmental parameters (solution ionic strength, temperature, humic substances concentration) and excitation radiation intensity are investigated. We demonstrate that the dependence of integral luminescence of uranium(VI) complexes on the total concentration of fluoride-anion in solution is not monotonous. Our investigation of uranium solutions with humic and fulvic acids demonstrates that the process of uranyl luminescence quenching is a static quenching process and it can be described by Stern-Volmer equation. We show that the process of uranyl excited state deactivation depends on the laser excitation intensity. This dependence could be explained with diffusion-limited excited state annihilation, which is a process involving interaction of excited ions. Presented results provide a better understanding of uranium(VI) complexes luminescent properties which should be taken into account in the fluorescent diagnostic tools development.

Key words: uranium(VI), time-resolved laser induced fluorescence spectroscopy, complexation, environmental influence.

Уран(VI) и его комплексы — основные соединения отходов ядерной энергетики, которые могут попадать в гидросферу со сточными водами из шахт и с утечками из хранилищ отработанного ядерного топлива [1]. Исследование комплексообразования урана(VI) в природных водах, которое в основном определяется химией водных растворов иона уранила (UO_2^{2+}), необходимо для предсказания распространения утечек, контроля добычи урана методом подземного выщелачивания и для оценки стабильности хранилищ ядерных отходов. В связи с этим можно выделить три класса задач: 1) обнаружение урана(VI) в природных водах; 2) определение констант комплексообразования урана(VI) в координационных соединениях — в данном случае обычно проводят эксперименты по титрованию с применением калориметрии, потенциометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также кинетической лазерной люминесцентной спектроскопии; 3) определение комплексов урана(VI) и их концентраций в системе. Методы, используемые для решения данных задач, должны обладать высокой чувствительностью, селективностью, а также предоставлять возможность для онлайн-мониторинга, поэтому метод кинетической лазерной люминесцентной спектроскопии получил широкое распространения для исследования соединений урана(VI) в природных водных средах.

Заметным достоинством метода кинетической лазерной спектроскопии применительно к исследованию комплексообразования урана(VI) является возможность исследования комплексообразования при концентрациях на уровне мкмоль/л с использованием спектральной и временной селекции различных комплексов урана(VI). Более того, стробирование системы регистрации позволяет избегать фонового сигнала от растворенного органического вещества (РОВ) и, таким образом, значительно повысить отношение сигнала к шуму. Кинетическая лазерная спектроскопия успешно применяется в полевых условиях [2, 3]. В то же время имеет место ряд затруднений при использовании кинетической лазерной спектроскопии для исследования комплексообразования: 1) не существует теории, которая определяет связь структурных и оптических свойств урана(VI), 2) имеют место разногласия в данных (особенно во временах жизни возбужденного состояния комплексов), полученных разными группами [4].

В статье рассмотрены некоторые аспекты исследования комплексообразования урана(VI) в природных водах с использованием метода кинетической лазерной спектроскопии, включая влияние параметров окружения, а также параметров лазерного излучения, используемого для возбуждения люминесценции комплексов урана. В частности показано, что при высокой интенсивности лазерного возбуждения форма кривой кинетики флуоресценции может искажаться за счет взаимодействия между возбужденными комплексами урана(VI).

Спектральные и фотофизические характеристики комплексов урана(VI). Люминесцентный отклик комплексов урана(VI)

Фотофизика иона уранила UO_2^{2+} , вероятно, является одной из наиболее изученных тем в области молекулярной спектроскопии неорганических комплексов [5]. Уранил — линейный ион, в спектрах его флуоресценции (длина волны максимума $\lambda_{\text{max}} \sim 530$ нм) и поглощения (длина волны максимума в видимой области $\lambda_{\text{max}} \sim 420$ нм) проявляются симметричные колебания ($\omega_{\text{symmetric}} \approx 850$ см⁻¹ в основном состоянии). Частота 0-0 перехода составляет $\nu_{0-0} = 20490$ см⁻¹ (488 нм). Поскольку переход $1 \rightarrow 0$ запрещен, значение коэффициента молярной экстинкции для него мало ($\epsilon \sim 10$ моль⁻¹·л·см⁻¹), а время жизни возбужденного состояния может варьироваться от одной до сотен микросекунд [5–7]. Для наблюдения флуоресценции комплексов уранила обычно используется ультрафиолетовое импульсное лазерное возбуждение, переводящее ион уранила в высоколежащие возбужденные состояния, из которых он быстро (< 10 пс) и безызлучательно релаксирует в первое возбужденное состояние [8]. В растворах уран(VI) образует комплексы — координационные соединения — с нейтральными молекулами и лигандами-анионами, такими как неорганические анионы (сульфаты, фториды, карбонаты и пр.), органические молекулы, например, растворенное органическое вещество (РОВ) и другие. Комплексы урана(VI) также могут участвовать в процессе сорбции на поверхности различных коллоидных частиц.

Интенсивность люминесцентного отклика смеси комплексов урана $W(t)$ после короткого импульса возбуждения с длительностью τ_p много меньшей времени затухания люминесценции может быть описана уравнением

$$W(t) \sim \sum A_i \exp(-t/\tau_i) = \sum n_i \sigma_i \eta_i / \tau_i \exp(-t/\tau_i) \quad (1)$$

где n_i , σ_i , η_i и τ_i — концентрация, сечение возбуждения, квантовый выход люминесценции и время жизни возбужденного состояния i -го комплекса урана, а амплитуда экспоненты A_i представляет собой функцию данных величин. Таким образом, люминесценция одного комплекса определяется набором его фотофизических параметров (σ_i , η_i , τ_i).

Стандартный метод определения комплексов урана с помощью лазерной кинетической спектроскопии включает в себя исследование кинетики люминесцентного отклика: экспериментальная кинетическая кривая аппроксимируется суммой нескольких экспонент с предэкспоненциальным фактором A_i , пропорциональным концентрации i -го комплекса, а значение σ_i и τ_i считается постоянным. В общем случае такое предположение неверно: известно, что все фотофизические параметры сульфатных и фторидных комплексов зависят от числа лигандов [4].

Экспериментальная установка

Образец облучался четвертой гармоникой импульсного Nd:YAG лазера (длина волны 266 нм, длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе 2 мДж, частота повторения импульсов 10 Гц); интенсивность излучения, направляемого на образец, плавно регулировалась ячейкой Поккельса. Сигнал люминесценции детектировался камерой с ПЗС-матрицей (ПЗС — прибор с зарядовой связью) с усилителем яркости (DeltaTech, Научный парк МГУ), минимальная ширина строка которой составляла 10 нс, минимальный шаг перемещения строка — 2.5 нс; камера присоединялась к выходному окну полихроматора на базе монохроматора универсального малогабаритного МУМ-01 (Азовский оптомеханический завод, спектральное разрешение 1 нм, спектральная ширина регистрируемого окна 100 нм). Для измерения кинетических кривых ширина строка камеры устанавливалась максимально возможной и равной 2.5 мкс, а задержка относительно лазерного

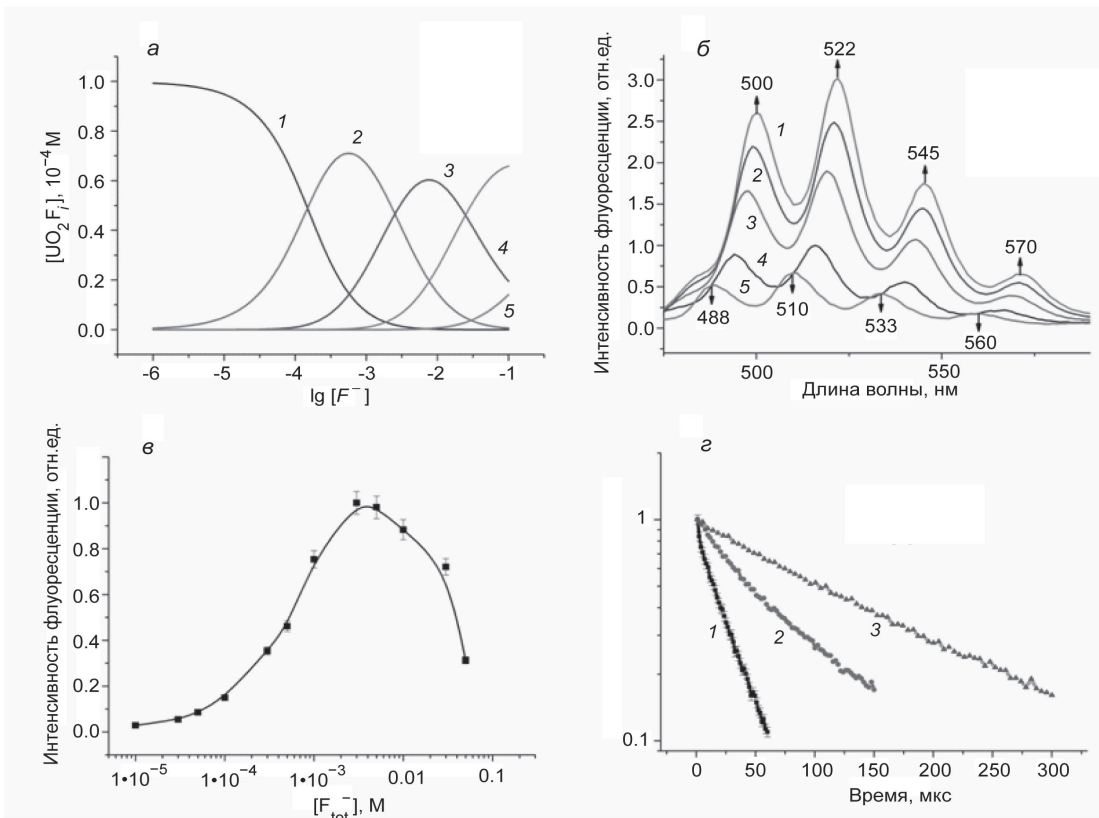


Рис. 1. Изменение химических и оптических свойств системы уранил-фторид при изменении полной концентрации фтора в растворе.

a — распределение комплексов урана(VI) при различных концентрациях аниона фтора в растворе, рассчитанное с использованием программы MEDUSA: 1 — UO_2^{2+} , 2 — UO_2F^+ , 3 — UO_2F_2 , 4 — $UO_2F_3^-$, 5 — $UO_2F_4^{2-}$; *б* — спектры люминесценции фторидных растворов урана при различных концентрациях фтора, полные концентрации фтора в растворе: 1 — $5 \cdot 10^{-2}$, 2 — $5 \cdot 10^{-3}$, 3 — $5 \cdot 10^{-4}$, 4 — $3 \cdot 10^{-4}$, 5 — 0 М соответствуют росту интенсивности; *в* — зависимость полной интенсивности люминесценции раствора фторидных комплексов уранила от концентрации фтора в растворе; *з* — кинетики люминесценции фторидных растворов уранила при различных концентрациях фтора в растворе, полные концентрации фтора в растворе: 1 — 10^{-4} , 2 — 10^{-3} , 3 — 10^{-2} М соответствуют росту времени затухания.

$[UO_2^{2+}] = 10^{-4}$ М, pH 2.7, $I = 0.1$ М, $[F^-]$ — концентрация ионов фтора.

импульса варьировалась внешней системой задержки в диапазоне от нуля до сотен микросекунд с точностью 50 нс. Спектральное окно выбиралось таким образом, чтобы в область измерения попадали 4 основных пика люминесценции (470–570 нм). Интегральная флуоресценция образцов получалась интегрированием сигнала во всем регистрируемом диапазоне.

Результаты

Типичный вид зависимости концентрации комплексов урана(VI) при титровании, рассчитанный с помощью программы MEDUSA [9], представлен на рис.1, *а*. При присоединении лиганда все фотофизические параметры иона уранила претерпевают изменения: например, при присоединении трех лигандов фтора (комплекс UO_2F_3^-) интенсивность люминесценции увеличивается в 100 раз, а спектр люминесценции претерпевает сдвиг в красную область (на величину около 10 нм, см. рис.2, *б, в*). Надежного объяснения данных фактов не существует. Кроме того, известно, что и излучательная и безызлучательная скорости дезактивации возбужденного состояния, связанные с различными физическими процессами, претерпевают изменения [4].

Распределение комплексов урана (VI) во фторидных растворах при фиксированных прочих условиях ($[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{total}} = 10^{-4}$ М, ионная сила $I = 0.1$ М, pH 2.7) представлено на рис.1, *а*. Моделирование проводилось с использованием констант комплексообразования из базы данных HYDRA [9]. Можно заметить, что в диапазоне концентраций фторидов, изученном в данной работе (от 0 до 10^{-2} М), в растворе присутствуют комплексы с числом фторидных лигандов до трех.

Спектры люминесценции и зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации фторидов в растворе изображены на рис. 1, *б, в*. С увеличением концентрации фтора наблюдается практически стократное усиление люминесценции, но при этом зависимость не является монотонной. Кинетики люминесценции, нормированные на их амплитуду, для различных

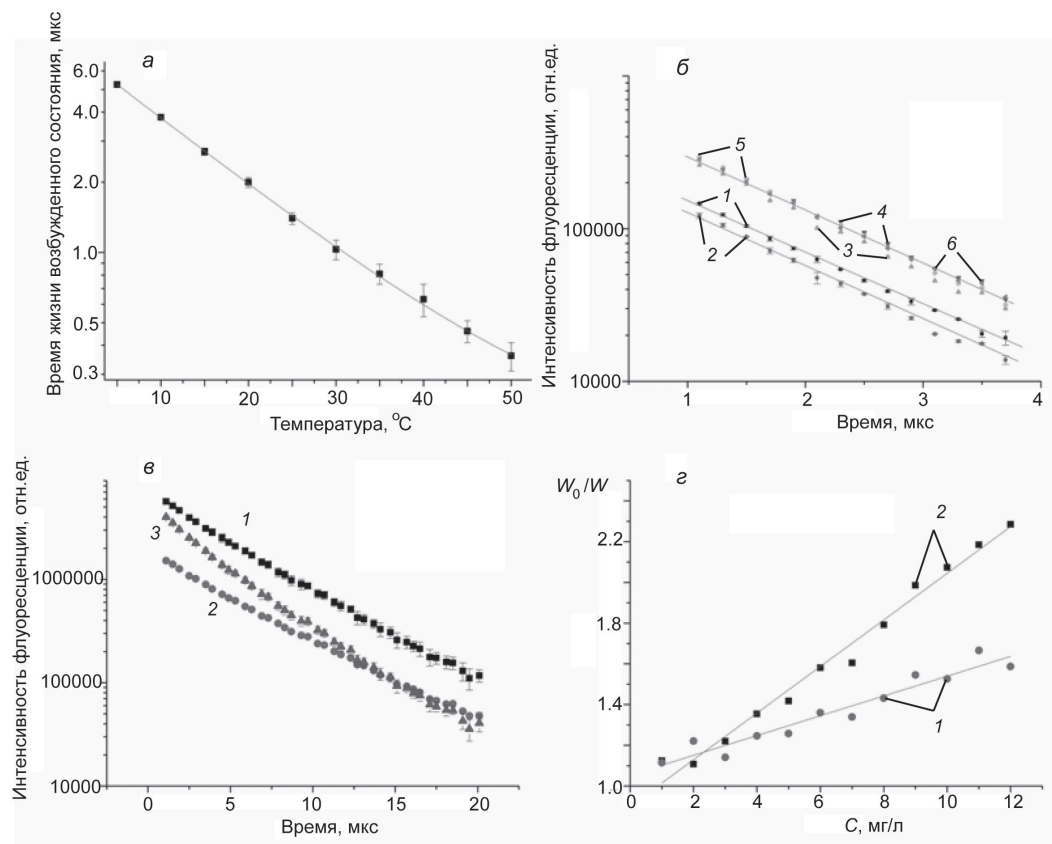


Рис. 2. Зависимости параметров люминесцентного отклика комплексов уранила от параметров среды. *а* — зависимость времени жизни возбужденного состояния уранила от температуры, линия — аппроксимация с помощью экспоненты Аррениуса; *б* — кинетики интегральной люминесценции уранила при различных значениях ионной силы раствора; (*а* и *б* — $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-4}$ М, pH 2.7, $I = 0.1$ М); *в* — кинетики интегральной люминесценции комплексов уранила для различной полной концентрации урана в растворе: 1 — $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-4}$ М, 2 — $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-3}$ М, 3 — $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-2}$ М; *г* — тушение интегральной люминесценции уранила гуминовой кислотой (1) и фульвокислотой (2), линии — аппроксимация уравнением Штерна-Фольмера. W_0 — интенсивность интегральной люминесценции в отсутствии тушителя, W — интенсивность при соответствующей концентрации тушителя, C — концентрация тушителя в растворе.

концентраций фторидов представлены на рис. 1, ε — образование фторидных комплексов с большим числом лигандов приводит к увеличению времени жизни возбужденного состояния уранила.

Рис. 2 иллюстрирует влияние окружения на фотофизические параметры комплексов урана(VI). Из рис. 2, *a* видно, что время жизни возбужденного состояния иона уранила сильно зависит от температуры. Аппроксимация кривой с помощью закона Аррениуса дает значение энергии активации $E_a = 40.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Тот факт, что время жизни возбужденного состояния уменьшается с уменьшением температуры обычно объясняется тем, что нерадиационное тушение за счет столкновений с молекулами воды становится менее эффективным. Таким образом, оказывается довольно важным контролировать температуру раствора при решении задачи определения форм урана в растворе.

Рис. 2, *б, в* показывает, что ионная сила раствора, а также его полная концентрация в диапазоне значений, использованных в данной работе ($I \sim 0.1 \text{ М}$, $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{tot}} \sim 10^{-4} \text{ М}$), не оказывают заметного влияния на вид кривых кинетики люминесценции. Тушение люминесценции комплексов уранила за счет связывания с основным органическим компонентом природных вод — РОВ (на примере гуминовых и фульвокислот) показано на рис. 2, *г*. Наши исследования показывают, что природа механизма тушения флуоресценции, по всей видимости, статическая, то есть, время жизни возбужденного состояния уранила τ остается неизменным при различной концентрации РОВ, однако меняется амплитуда кинетики. Процесс тушения флуоресценции комплексов уранила при связывании их молекулами РОВ может быть описан уравнением Штерна-Фольмера.

На рис. 3 показаны кривые затухания люминесценции раствора иона уранила, содержащего концентрацию фтора $[\text{F}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, полученные при различных интенсивностях возбуждающего излучения. При низкой интенсивности возбуждающего излучения ($\sim 10^5 \text{ Вт/см}^2$) кинетика имеет моноэкспоненциальный характер, в то время как при большой интенсивности возбуждающего излучения ($\sim 10^7 \text{ Вт/см}^2$) появляется быстрая компонента в кинетике дезактивации возбужденного состояния.

По мнению авторов, данный эффект объясняется проявлением диффузионно-ограниченной дезактивации возбужденного состояния: при высокой интенсивности возбуждающего излучения концентрация возбужденных ионов уранила становится достаточно высокой, чтобы за время жизни их возбужденных состояний сблизиться (за счет диффузии) на расстояние, при котором происходит бимолекулярная дезактивация (для молекул, возбужденное состояние которых является синглетным, этот процесс известен как синглет-синглетная аннигиляция). Этот эффект должен учитываться при определении времени жизни возбужденного состояния комплексов уранила, так как типичных значений интенсивности возбуждающего излучения, используемых в экспериментах по кинетической флуориметрии комплексов уранила [4], достаточно для проявления аннигиляции возбужденных состояний.

Как показано в [10], путем определения константы скорости аннигиляции из кривой затухания флуоресценции становится возможным определение коэффициента диффузии комплекса урана(VI) (при известном радиусе взаимодействия). Более того, при известных значениях коэффициента диффузии и радиуса взаимодействия возможно определение абсолютной концентрации урана в растворе, тогда как обычно определяются относительные концентрации, и переход к абсолютным значениям требует наличия эталонов.

Эффект аннигиляции возбужденных состояний комплексов урана приводит к нелинейности зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего излучения — насыщению люминесценции, что может быть использовано при определении парциальных концентраций комплексов урана в их многокомпонентной смеси, в том числе, в природных водах. К этой задаче может быть адаптирован метод матричной флуориметрии [11], синтезирующий нелинейную [12] и кинетическую флуориметрию.

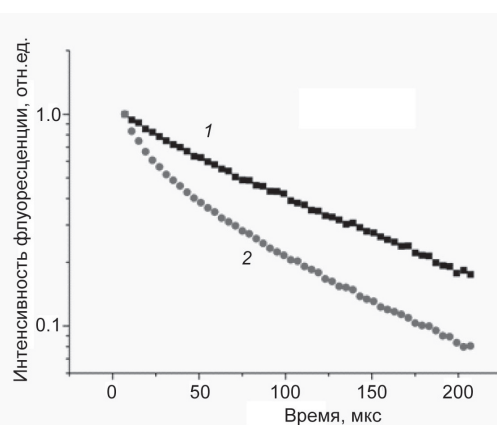


Рис. 3. Кинетики интегральной люминесценции для фторидного раствора уранила, полученные при различных интенсивностях возбуждающего излучения.

Стандартная методика определения парциальных концентраций форм урана в их смеси основана на определении вкладов (амплитуд) комплексов в общую кинетику затухания флуоресценции путем ее мультиэкспоненциальной аппроксимации (1). В случае числа форм более двух решение данной задачи становится неустойчивым. Это ограничение может быть в значительной степени устранено путем измерения матрицы интенсивностей люминесценции $\|W(\Phi_i, t_j)\|$, где Φ — плотность потока фотонов (интенсивность) возбуждающего люминесценцию лазерного излучения, а t — время задержки строка приемника относительно лазерного импульса. Поскольку характерные времена релаксации возбужденных состояний комплексов урана в воде (микросекунды) значительно превышают длительность импульсов лазерного излучения (10 нс), режим возбуждения люминесценции является существенно нестационарным и зависимость интенсивности люминесценции смеси физико-химических форм урана от времени t и плотности потока фотонов возбуждающего излучения Φ определяется выражением

$$W(t) = \tilde{\Pi} \sum_{i=1}^N \kappa_i (1 - e^{-\Phi \sigma_i \tau_p}) n_i e^{-t/\tau_i}, \quad (2)$$

где $\tilde{\Pi}$ — приборный фактор, определяющий эффективность светосбора, N — число различных комплексов урана, флуоресцирующих в растворе, κ_i — скорость радиационного затухания возбужденного состояния, равная отношению η_i/τ_i . Данное выражение при $\Phi \sigma \tau_p \ll 1$ переходит в (1) с учетом нормировки $\Pi = \tilde{\Pi} \Phi \sigma \tau_p$.

Этот подход мы апробировали на пятикомпонентной смеси фторидных и сульфатных комплексов урана(VI) в воде. Для кинетик затухания люминесценции образца, полученных при различных значениях плотности потока фотонов возбуждающего излучения, парциальные концентрации форм для всех кинетических кривых одни и те же, а их вклады в кинетику затухания меняются согласно (2). Совместная обработка набора кинетических кривых, измеренных для различных значений F (флуоресцентной матрицы) с учетом условия нормировки парциальных концентраций дала значения: $[\text{UO}_2\text{F}_3^-] = 5 \pm 5\%$, $[\text{UO}_2\text{SO}_4] = 10 \pm 5\%$, $[\text{UO}_2\text{F}^+] = 15 \pm 7\%$, $[\text{UO}_2\text{F}_2] = 20 \pm 7\%$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}] = 50 \pm 10\%$, то есть точность восстановления парциальных концентраций (даже в пятикомпонентной смеси) с помощью предложенного способа значительно превышает точность подхода, оперирующего одной кинетикой люминесценции. Использование эффекта насыщения — нелинейной зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности накачки $W(\Phi)$ — позволяет преодолеть трудности кинетической люминесцентной спектроскопии в линейном режиме возбуждения: фактически, измеряемая люминесцентная матрица $\|W(\Phi_i, t_j)\|$ содержит семейство кинетических кривых $W(t)$, вклад индивидуальных компонент в амплитуду которых различен для каждого значения Φ в связи с различием значений их сечения поглощения и времени жизни возбужденного состояния, от которых зависит степень насыщения люминесценции при данном Φ .

Таким образом, предложенный метод [13] позволяет увеличить размерность входных данных (размерность обратной задачи с достаточно устойчивым решением) и значительно повысить точность определения парциальных концентраций форм урана(VI) в смеси.

Продемонстрирована зависимость фотофизических параметров комплексов от координации (числа лигандов), концентрации, параметров окружения (температуры, наличия РОВ) и интенсивности возбуждения. Последнее является следствием диффузионно-ограниченной аннигиляции возбужденных состояний. Полученные результаты создают научные предпосылки для развития люминесцентных методов диагностики комплексов урана в природных водах, в частности, для определения их парциальных концентраций в многокомпонентной смеси.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-05-01132-а и 14-03-31723-мол_а).

Литература

1. May C. C., Worsfold P. J., Keith-Roach M. J. Analytical techniques for speciation analysis of aqueous long-lived radionuclides in environmental matrices // Trends in Analytical Chemistry. 2008. V. 27, N 2. P. 160—168.
2. Arnold T. et al. Identification of the uranium speciation in an underground acid mine drainage environment // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. V. 75. P. 2200—2212.

3. Collins R., Saito T., Aoyagi N., Payne T., Kimura T., Waite T. D. Applications of Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy to the Environmental Biogeochemistry of Actinides // J. of Environmental Quality. 2011. V. 40. P. 732—741.
4. Billard I. et al. Aqueous Solutions of Uranium(VI) as Studied by Time-Resolved Emission Spectroscopy: A Round-Robin Test // Applied Spectroscopy. 2003. V. 57, N 8. P. 1027—1038.
5. Formosinho S., Burrows H. et al. Deactivation processes of the lowest excited state of $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ in aqueous solution // Photochem. Photobiol. Sci. 2003. V. 2. P. 569—575.
6. Bell J. T., Biggers R. E. The absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media: Part I. Mathematical resolution of the overlapping band structure and studies of the environmental effects // Journal of Molecular Spectroscopy. 1965. V. 18, N 3. P. 247—275.
7. Burneau A., Tazi M., Bouzat G. Raman spectroscopic determination of equilibrium constants of uranyl sulphate complexes in aqueous solutions // Talanta. 1992. T. 39, N 7. P. 743—748.
8. Ghosh R. et al. Ultrafast dynamics of the excited states of the uranyl ion in solutions // The Journal of Physical Chemistry A. 2010. V. 114, N 16. P. 5263—5270.
9. Chemical Equilibrium Diagrams. Описание загрузки, установки и использования программы моделирующей равновесные распределения компонент в химических системах [электронный ресурс]. URL: <https://sites.google.com/site/chemdiagr> (дата обращения: 22.01.2015).
10. Budylin G., Shirshin E., Fadeev V., Petrov V., Kalmykov S. Laser-induced fluorescence of uranyl complexes in aqueous solutions: the role of diffusion-controlled excited states annihilation // Optics express. 2013. V. 21, N 18. P. 20517—20528.
11. Fadeev V. V., Dolenko T. A., Banishev A. A., Litvinov P. N., Maslov D. V., Ostroumov E. E. Matrix method in laser fluorimetry of organic compounds // Proceedings of SPIE. Optical Sensing and Spectroscopy. 2005. V. 5826. P. 44—55.
12. Fadeev V. V., Shirshin E. A. Nonlinear laser fluorescence spectroscopy of natural organic compounds // Handbook of Coherent-Domain Optical Methods: Biomedical Diagnostics, Environmental Monitoring, and Material Science. Chapter 30. / Ed. by V. V. Tuchin. New York: Kluwer—Springer, Springer Science+Business Media, 2013. P. 1255—1288.
13. Ширшин Е. А., Калмыков С. Н., Фадеев В. В., Будылин Г. С., Петров В. Г. Способ определения парциальных концентраций физико-химических форм урана(VI) в их водной смеси. Патент РФ № 2515193. Заявка 2012-07-05.

Статья поступила в редакцию 19.04.2014 г.