

УДК 544.02

Горшкова О.С., Шестаков И.А., Сазонов А.Б.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В ГИДРОКСИЛЬНЫХ И КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУППАХ

Горшкова Ольга Сергеевна, обучающаяся Института материалов современной энергетики и нанотехнологии, Шестаков Илья Андреевич, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиозологии, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Сазонов Алексей Борисович, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиозологии, e-mail: absazonov@mail.ru;

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Мигусская пл., д. 9

Исследовано распределение трития в водных растворах ряда органических веществ, используемых в качестве пищевых добавок: аскорбиновая и лимонная кислоты, а также малеиновая кислота (транс-изомер фумаровой кислоты). Из полученных результатов следует, что при комнатной температуре тритий концентрируется в молекулах растворенных веществ и в их гидратных оболочках с константами равновесия порядка 1,7.

Ключевые слова: тритий, малеиновая кислота, лимонная кислота, аскорбиновая кислота, свободная вода, связанная вода, константа равновесия реакции изотопного обмена

THERMODYNAMIC ISOTOPE EFFECTS OF TRITIUM IN HYDROXYL AND CARBOXYL GROUP

Gorshkova O.S., Shestakov I.A., Sazonov A.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Distribution of tritium atoms in aqueous solutions of organic substances being used as food additives (ascorbic acid, citric acid, and maleic acid as trans-isomer of fumaric acid) has been studied experimentally. As it follows from the results obtained tritium atoms have a trend to be concentrated in the solutes as well as in their hydrate shells. Corresponding isotope equilibrium constants have an order of about 1.7.

Keywords: tritium, acid maleic, acid citric, acid ascorbic, free water, bound water, isotope equilibrium constant.

Тритий, или сверхтяжелый водород – радиоактивный изотоп водорода, испускающий β -излучение. При распаде вне организма тритий практически не представляет опасности, так как энергия его β -частиц невелика (не более 18,6 кэВ), и их проникающая способность весьма низкая: они поглощаются одеждой и внешним слоем кожи. Однако присутствие трития внутри организма может представлять серьезную угрозу здоровью. Поступая в виде тритированной воды (НТО) в организм человека через желудочно-кишечный тракт, легкие или кожу, тритий способен обмениваться с атомами водорода биологически активных молекул, что приводит к увеличению периода его полувыведения [1]. В результате повышается риск возникновения отдаленных последствий облучения всего тела и отдельных его органов и тканей. Возможность накопления органически связанного трития может привести к серьезным повреждениям клеточных структур; особенно опасно встраивание его в структуру ДНК. Оценивая эффективную дозу от трития, следует учитывать то, насколько равномерно последний распределен в самих клетках биологических тканей человеческого организма.

В связи с этим целью настоящей работы стало исследование распределения трития между водой и органическими соединениями с гидроксильными и карбоксильными функциональными группами, которые используются в пищевых добавках. В качестве объектов исследования были взяты лимонная кислота, аскорбиновая кислота и

малеиновая кислота (транс-изомер фумаровой кислоты). Растворы готовили путем добавления к навеске сухого вещества известного количества тритийсодержащей дистиллированной воды с удельной активностью порядка 1 кБк/г. Полученные растворы расфасовывали в полиэтиленовые вials для жидкостной сцинтилляционной радиометрии, измеряли их массу и помещали в эксикатор с CaCl_2 . С интервалом ~1 сутки вials извлекали, измеряли потерю массы на точных весах, после чего в них добавляли жидкий сцинтиллятор Optiphase «Hisafe» 3 (Perkin Elmer) и проводили измерение активности трития на α - β -радиометре 300 SL (Hidex). По полученным результатам строили зависимость доли потерянной активности ($\delta A = \Delta A / A_0$) от доли потерянной массы ($\delta m = \Delta m / m_0$). Соответствующие экспериментальные результаты (точки) приведены на рис. 1.

Полученные зависимости для растворов с начальной концентрацией более 10% укладываются на прямые, имеющие хороший коэффициент корреляции. Однако при малой начальной концентрации растворенного вещества зависимость плохо описывается прямой линией. Это можно объяснить тем, что в водном растворе используемых органических веществ, присутствуют две формы воды: свободная и связанная (гидратная). На начальном этапе сушки преимущественно происходит испарение только свободной воды: до тех пор, пока вся оставшаяся вода не будет связана органическим веществом. На следующем этапе

сушки испаряется только связанная вода, однако переход между этими двумя этапами не имеет четкой границы.

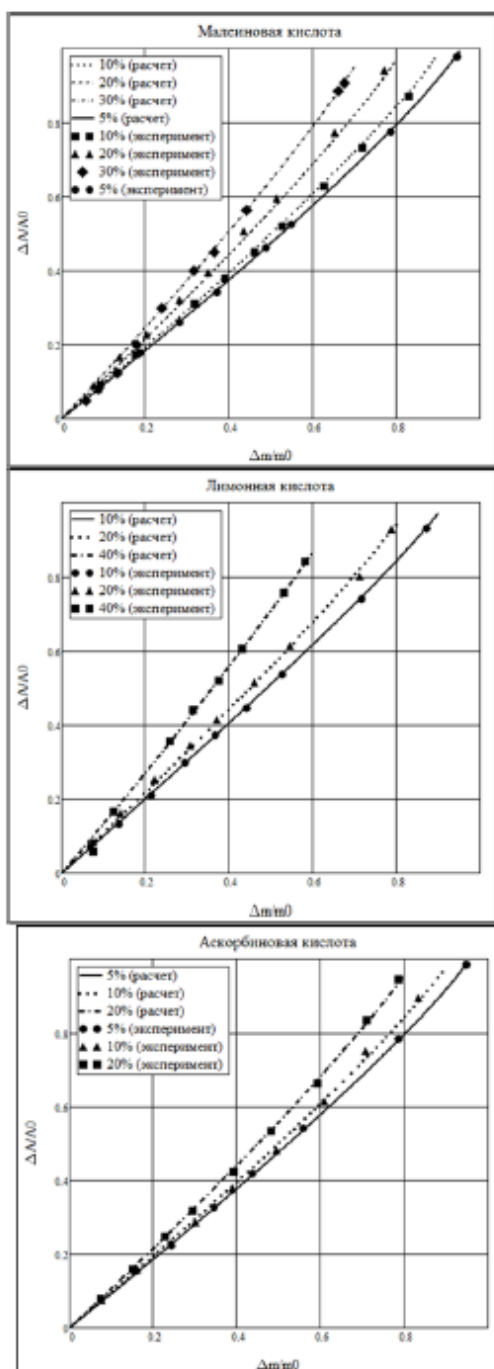


Рис. 1. Относительные потери активности трития как функция относительных потерь массы растворами углеводов

Для обработки первичных экспериментальных данных использовалась модель, представляющая собой результат решения уравнений материального баланса и изотопного равновесия в рассматриваемой системе. В рамках этой модели

$$\frac{d\delta A}{d\delta m} = \frac{(1 - \delta A) \sum_i \alpha_i \varphi_i}{\alpha_\Phi (1 - \delta m) \left[(1 - x_m) \sum_i \alpha_i \varphi_i + x_m K_{21} \right]}, \quad (1)$$

где $i = 1$ соответствует свободной, а $i = 2$ – связанной воде;

α_i – коэффициент распределения трития между свободной и i -ой формой воды ($\alpha_1 \equiv 1$),

φ_i – доля соответствующей формы,

α_Φ – коэффициент распределения трития между свободной водой и уходящим паром,

K_{21} – коэффициент распределения трития между свободной водой и органическим веществом.

Величина x_m – текущая массовая доля органического вещества, связанная с относительной потерей массы соотношением

$$x_m = \frac{x_0}{1 - \delta m}, \quad (2)$$

где x_0 – начальная массовая доля органического вещества в растворе. Доля связанной воды φ_2 при каждом значении x_m рассчитывалась как

$$\varphi_2 = \frac{\mu \cdot n \cdot x_m}{1 - x_m}, \quad (3)$$

на основании гидратного числа n (см. далее табл. 1), определяемого из спектральных данных (μ – отношение молярных масс воды и органического вещества). Учитывая, что молекула воды содержит два, а молекула органического вещества – N атомов водорода, способных к изотопному обмену, можно найти константу равновесия реакции изотопного обмена трития между водой и органическим веществом:

$$K = \frac{2 \cdot K_{21}}{N - \mu}. \quad (4)$$

Решение дифференциального уравнения (1) проводилось численно с использованием программного пакета MathCad 15. Обработка данных эксперимента осуществлялась путем подбора параметров α_2 и K_{21} для каждого углевода, минимизирующим среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений δA от экспериментальных. Соответствующие расчетные зависимости представлены на рис. 1 сплошными линиями.

Экспериментально полученные значения констант равновесия реакций изотопного обмена качественно подтверждаются их теоретическими оценками, в основу которых положены методы квантовой химии и статистической термодинамики. Для расчета силовых полей молекул воды и

органических веществ в равновесной геометрии, а также для определения частот колебаний (замещенных и незамещенных молекул) использовалась программа NuregChem 7; расчеты проводили полуэмпирическими методами AM1 и PM3, для которых ранее была показана их адекватность [2]. Значения сумм по состояниям определяли в приближении независимых гармонических осцилляторов. Поступательные и вращательные состояния не суммировали, так как в

жидкости соответствующие виды движений приобретают характер низкочастотных межмолекулярных колебаний, практически не дающих вклада в изотопный эффект. Константу равновесия рассчитывали как отношение произведений сумм по состояниям продуктов реакции и реагентов. Экспериментальные и расчетные значения констант равновесия приведены в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные и теоретически рассчитанные константы изотопного обмена (293 К)

Вещество	n	α_2	K_{21}	K (эсп.)	K (AM1)	K (PM3)
Малеиновая кислота	8	1,67	0,22	1,42	1,63	1,75
Лимонная кислота	8	1,78	0,32	1,73	1,69	1,54
Аскорбиновая кислота	12	1,78	0,37	1,79	1,57	1,62

О том, что тритий концентрируется в гидратных оболочках исследуемых органических веществ, говорит коэффициент распределения трития между свободной и связанной водой α_2 , имеющий значения около 1,7 при 293 К во всех рассмотренных случаях. Коэффициенты распределения трития между связанной и свободной водой для исследуемых органических веществ оказываются выше, чем аналогичные значения для углеводов, представленные в работе [3]. Можно предположить, что существенное накопление трития в воде гидратных оболочек связано с наличием подвижного атома водорода в молекулах исследованных веществ.

Как следует из данных в табл. 1, оба использованных метода квантовой химии дают близкие значения K , которые, в свою очередь, разумно согласуются с экспериментальными данными. Значения констант при температуре 293 К, лежащие в интервале от 1,4 до 1,8, указывают на то, что изотопное равновесие в системе «вода – органическое вещество» значительно смещено в сторону замещения водорода гидроксильных и

карбоксильных групп на тритий исследованных веществ.

Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают, что тритий способен с большим коэффициентом распределения накапливаться в молекулах и в гидратных оболочках растворенных органических веществ, имеющих кислую реакцию.

Список литературы

1. Baumgärtner F., Donhaerl W. Non-exchangeable organically bound tritium (OBT): its real nature // Analytical and bioanalytical chemistry. 2004. V. 379. № 2. P. 204-209.
2. Шестаков И.А., Марьянац А.О., Горшкова О.С., Йе Ко Ко Хтун, Сазонов А.Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в молекулах углеводов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. №6 (175). С. 62-64.
3. Марьянац А.О., Шестаков И.А., Горшкова О.С., Сазонов А.Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в молекулах углеводов // Вопросы радиационной безопасности. 2017. №1 (85). С. 80-87.