

УДК: 546.296 + 541.123.4

*Соломія КАЛЬМУК (БРИК)<sup>1</sup>, Жанна БРИК<sup>2</sup>*

## **КІЛЬКІСНА ОЦІНКА ПОГЛИНАННЯ РАДОНУ ОРГАНІЧНИМИ РІДИНАМИ**

<sup>1</sup>*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів*

<sup>2</sup>*Львівська обласна госпрозрахункова поліклініка, Львів*

*Радон — це одно з важливих джерел радіоактивного занечищення довкілля. Тому потрібні надійні методи його визначення, але підвищена розчинність радону в органічних рідинах може приводити до суттєвих помилок в аналізах. З'ясовано, що константа розподілу радону між органічною фазою і водою, а також дані з його розчинності можна задовільно узагальнити за допомогою лінійних багатопараметрових рівнянь, причому збільшення полярності розчинників, їхньої енергії когезії та мольного об'єму зменшують розчинність у них радону.*

Радон — найпоширеніше джерело радіоактивного забруднення довкілля, що зумовлено його газовою природою, і безперервним утворенням з важких радіоактивних елементів, які є в природних рудах чи мінералах, а також в елементах будівель. У структурі доз опромінення населення планети в цілому, і України зокрема, найбільший внесок у сумарну середню ефективну річну дозу дає радон-222 — природний радіоактивний газ, продукт розпаду природного урану-238. В Україні при середній ефективній дозі опромінення населення джерелами природного походження  $6 \text{ мЗв рік}^{-1}$ , ізотопи радону визначають до 80 % її величини, а радон-222 — близько 60 %. Тому важливе значення має визначення його концентрації в довкіллі, особливо в населених пунктах [1]. При таких визначеннях цілком можливі суттєві похибки, зумовлені підвищеною розчинністю та абсорбцією радону в органічних рідинах, наприклад, у нафтових вуглеводнях, порівняно з водою. Варто вважати доцільною кількісну оцінку такого розчинення залежно від хеміко-фізичних властивостей органічних розчинників.

Ще одна причина, для якої визначення розчинності радону в рідинах є предметом зацікавлення дослідників, — це можливість застосувати абсорбційні методи для концентрування цього газу із суміші газових продуктів розпаду солей радію. Враховуючи активне застосування в медичні радонових ванн і, одночасно, досить високу токсичність цієї речовини, такі дані можуть зацікавити медиків і біологів. У медичній практиці радон застосовується для санаторно-курортного лікування неврологічних хво-

рих з ураженням хребта. На курортах Кісегач, Увільди, Усть-Качка, Ку-яльницький, Хмільник, Пуща-Водиця та інших як водне середовище використовують радонову воду, яка підвищує терапевтичний ефект процедури. В басейні з радоною водою хворий перебуває 10 хв. при температурі води 35 – 37°C. Курс лікування триває 10 – 12 сеансів.

Значне покращення стану хворих простежується, коли поєднують радонові ванни з грязевими та озокеритними аплікаціями, електропроцедурами, масажем. Таке лікування ефективно при шийному остеохондрозі, вегетативно-судинному синдромі, головних болях і болях у плечевому полі, запамороченнях, потрiскуванні та хрусті в хребті і навіть при нормалізації артеріального тиску. Процедури хворі переносяться добре, здебільшого в процесі лікування болеві синдроми або значно зменшуються, або зникають повністю [2, 3].

Незважаючи на значну кількість опублікованих даних з розчинності радону в різних рідинах, дотепер немає досліджень, які б допомогли виявити кількісну залежність між його розчинністю в органічних речовинах та фізико-хімічними характеристиками. Відомо лише, що розчинність газозового Rn в аліфатичних спиртах чи кислотах збільшується зі збільшенням їхньої молекулярної ваги.

У [4] визначили константи розподілу Rn між водою та 10 органічними розчинниками при температурі 25°C (див. табл.). Обидві фази були попередньо взаємно насичені. Автори визначили такі залежності:

- розчинність Rn в органічній фазі значно вища від розчинності у воді;
- константа розподілу (Kp) зменшується зі збільшенням розчинності органічного екстрагенту у водній фазі;
- бромзаміщені екстрагенти характеризуються меншою Kp порівняно з їхніми хлорними аналогами:  $\text{CHCl}_3 > \text{CHBr}_3$ ,  $\text{PhCl} > \text{PhBr}$ .

Однак виявлені залежності мають лише якісний характер і не дають змоги кількісно узагальнити одержані авторами [4] дані залежно від властивостей розчинників.

Явище підвищеної розчинності Rn в органічних розчинниках не має пояснення — згідно з [5] взаємодія Rn з водою має характер диполь-індукований диполь-дипольної взаємодії; хоча дипольні моменти органічних розчинників суттєво нижчі від води, розчинність Rn в них значно вища.

У попередній праці [6] ми з'ясували, що залежності розподілу ряду органічних речовин між органічною та водною фазами можуть бути кількісно пов'язані з фізико-хімічними характеристиками органічних рідин на основі принципу лінійності вільних енергій за допомогою лінійних багатопараметричних рівнянь, які враховують здатність цих рідин до специфічної та неспецифічної сольватації, а також їхні структурні властивості. Найефективнішими виявилось шестипараметричне рівняння

$$\lg Kp = a_0 + a_1x(n^2 - 1/n^2 + 2) + a_2x(\epsilon - 1/2\epsilon + 1) + a_3V + a_4E_T + a_5\delta^2 + a_6V_M, \quad (1)$$

де  $n$  — показник заломлення світла,  $\epsilon$  — діелектрична проникність рідини, які визначають відповідно її поляризованість і полярність, відповідальні за здатність до неспецифічної сольватації. Основність за Пальмом  $V$  та електрофільність за Райхардтом  $E_T$  характеризують здатність до специфічної (кислотно-основної) взаємодії, квадрат параметра розчинності Гільдебранда  $\delta^2$  пропорційний до енергії когезії рідини і визначає за-

трату енергії на входження в її структуру сторонньої молекули, а мольний об'єм  $V_M$  характеризує її структуру.

Узагальнення даних для усіх 10 розчинників, які досліджено у [4], призводить до виразу з незадовільно низьким значенням множинного коефіцієнта кореляції  $R = 0.917$ . Проте виключення з розгляду даних, які найбільше відхиляються, лише для одного розчинника (бромбензолу) – дає змогу одержати рівняння, яке з достатньою точністю відображає залежність  $\lg K_p$  від властивостей екстрагенту.

Низькі значення парних коефіцієнтів кореляції величини  $\lg K_p$  з поодинокими членами рівняння  $r_{(0-i)}$  (максимальні значення для  $f(\varepsilon) = 0.77$  та  $\delta^2 = 0.76$ ) не дають змоги зробити надійні висновки щодо значимості поодиноких членів рівняння, і відповідно впливу поодиноких сольватаційних процесів на величину  $K_p$ . Значимість окремих факторів визначено згідно з рекомендаціями [7], почергового виключаючи поодинокі члени рівняння з визначенням величини  $R$  одержуваних рівнянь з меншою кількістю членів. Виявилось, що на величину  $\lg K_p$  майже не впливає фактор мольного об'єму  $V_M$  екстрагентів — його виключення призводить лише до незначного зменшення значення  $R$

$$\begin{aligned} \lg K_p = & -1.51 + (9.77 \pm 2.88)f(n^2) - (1.94 \pm 0.47)f(\varepsilon) - (0.90 \pm 0.47)10^{-3}V_M + \\ & + (0.10 \pm 0.03)E_T - (6.78 \pm 1.65)10^{-3}\delta^2, \\ R = & 0.952, \quad S \pm 0.05. \end{aligned} \quad (2)$$

Привертає увагу знак “мінус” біля  $\delta^2$ , що характеризує самоасоціацію розчинників. Зрозуміло, що проникнення сторонньої молекули у структуру рідини вимагатиме затрати енергії на деформацію цієї структури під час утворення порожнини для розміщення молекули газу. В зв'язку з тим, що самоасоціація рідин збільшується за наявності в них груп, здатних до утворення водневих зв'язків, зрозумілим є також знак “мінус” при параметрові полярності, бо зазвичай такі речовини характеризуються підвищеною полярністю. Розчиненню  $R_n$  сприяє поляризованість екстрагентів, знак “плюс” при відповідному членові свідчить про можливу неспецифічну сольватацію атомів радону розчинниками.

У табл.1 подано значення  $\lg K_p$ , обчислені за допомогою виразу (2), а також їхні розходження з експериментальними значеннями  $\Delta \lg K_p$ . Усі вони є в межах коридору помилок  $S \pm 0.05$ , за винятком о-дихлорбензолу, для якого  $\Delta \lg K_p = -0.119$  ( $\approx 8\%$  від величини  $K_p$ ), та, очевидно, виключеного з розрахунків бромбензолу.

Залежність самої абсорбції радону від фізико-хімічних властивостей органічних розчинників може бути задовільно описана за допомогою рівняння (1). В табл. 2 на підставі даних [8] подано розчинності радону в 13 розчинниках при  $18^\circ\text{C}$  в об'ємах на об'єм  $\alpha$  (коефіцієнт Бунзена) та в мл газу, які розчиняє 1 моль розчинника. В першому випадку усі дані добре описуються рівнянням типу (1) з величиною  $R$  0.983. Виключення мало-значних параметрів дає змогу спростити це рівняння до трипараметричного, в якому визначаючим параметром є енергія когезії розчинника

$$\begin{aligned} \lg \alpha = & 3.511 - (2.90 \pm 0.72)f(\varepsilon) - (1.16 \pm 0.17)10^{-3}\delta^2 - (1.25 \pm 0.38)10^{-3}V_M \\ R = & 0.953, \quad S \pm 0.200. \end{aligned} \quad (3)$$

Згідно з наведеними міркуваннями, зріст самоасоціації розчинників

( $\delta^2$ ) знижує розчинність газу внаслідок необхідності затрати енергії на утворення порожнини для розміщення вхідної молекули газу. Оскільки радон є інертним газом, то в рідкій фазі він не сольовується і сольватаційні фактори не впливають на величину  $\alpha$ . Знак “мінус” при параметрі полярності пов’язаний з більшою самоасоціацією полярних розчинників, особливо спиртів.

Аналогічні результати одержано при узагальненні значень розчинності у мольних частках N, проте для досягнення задовільної кореляції треба виключити дані для н-гексану. Для 12 абсорбентів, які залишились, одержано шестипараметричне рівняння з R 0.987 та спрощене рівняння з такими самими значущими факторами

$$\lg N = 5.094 - (2.71 \pm 0.74)f(\epsilon) - (1.23 \pm 0.19)10^{-3}\delta^2 - (0.90 \pm 0.43)10^{-3}V_M \quad (4)$$

$$R = 0.965, S \pm 0.201.$$

Таблиця 1

Експериментальні [4] та розраховані за рівнянням (2) значення констант розподілу радону  $\lg K_p$  між органічними розчинниками та водою

№ за пор.	Розчинник	$\lg K_p$		$\Delta \lg K_p$
		експериментальні	розраховані	
1	Тетрахлорметан	1.7709	1.7967	0.0259
2	Хлороформ	1.7482	1.7810	0.0328
3	Бромформ	1.5911	1.6061	0.0151
4	Гексан	1.9031	1.8731	-0.0300
5	2-гексанон	1.5682	1.5820	0.0138
6	Хлорбензол	1.7482	1.7765	0.0283
7	Ізогексанон	1.5185	1.4946	-0.0239
8	Нітробензол	1.3222	1.3793	0.0571
9	о-дихлорбензол	1.6990	1.5799	-0.1191
10	Бромбензол*	1.4914	1.6722	0.1808

\* — Дані вилучено з розрахунків.

Таблиця 2

Розчинність радону в органічних розчинниках при 18 °С в мл/мл  $\alpha$  та мольних частках N

№ за пор.	Розчинник	18 °С	
		$\alpha$	N
1.	2.	3.	4.
1	Вода	0.265	4.76
2	Сірковуглець	23.14	1395
3	Хлороформ	15.08	1209
4	Етанол	6.17	369.4
5	Ацетон	6.3	462.0
6	Етилацетат	7.16	700.1
7	Діетиловий етер	15.1	1581
8	н-Гексан	16.6	2171
9	Толуол	13.24	1409
10	Бензол	12.82	1139

Закінчення таблиці 2

1.	2.	3.	4.
11	Анілін	3.80	346.2
12	$\eta$ -Гексан	18.04	1949
13	Гліцерин	0.21	15.35

Отож, узагальнення експериментальних даних з розчинності радону в органічних рідинах за допомогою кореляційного аналізу засвідчило, що ця величина визначається мольним об'ємом та густиною когезії цих рідин, збільшення яких погіршує розчинність. Водночас згідно з інертною природою радону в системі не відбуваються сольватаційні процеси. Зменшення розчинності в більш полярних середовищах зумовлено, мабуть, однозначним зростом в них когезії. Запропонована залежність допомагає з відповідною подібністю прогнозувати розчинність радону в органічних рідинах, для яких немає експериментальних даних.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Кривошей Л.О.* Управління радоною безпекою на локальному рівні // Екологія і природокористування. — 2004. — Вип. 7. — С. 191 – 194.
2. *Вайсфельд Д.Н.* Физические и курортные факторы в лечении неврологических больных. — К.: Здоровье, 1988. — С. 66 – 82.
3. *Оржешковський В.В.* Клінічна фізіотерапія. — К.: Здоров'я, 1984. — С. 417.
4. *Sekine T., Yamasaki A.* Studies of the Liquid-Liquid Partition Systems. The Distribution of Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) between Various Organic Solvents and Aqueous Solution // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1965. — Vol. 38, № 7. — P. 1110 – 1115.
5. *Nikitin B.A.* Das Radiumgehalt Petroleumhaltiger Wasser von Baku und Daghestan // Z. Anorg. Allg. Chemie. — 1930. — Bd. 227. — P. 81.
6. *Макитра Р.Г., Васютын Я.М., Пириг Я.Н.* Применение корреляционного анализа в описании процессов экстракции // Журн. прикл. химии. — 1993. — Т. 66, Вып. 9. — С. 2038 – 2042.
7. *Макитра Р.Г.* Рекомендації для оформлення результатів кореляційного аналізу хмічних даних при застосуванні регресійного аналізу (переклад) // Укр. хім. журн. — 1992. — Т. 58, № 2. — С. 228 – 229.
8. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Справочник по растворимости. Т. 1. “Бинарные системы”. — М.; — Л.: АН СССР, 1961. — С. 587 – 590.

## SUMMARY

Solomiya KALMUK (BRYK)<sup>1</sup>, Zhanna BRYK<sup>2</sup>

## QUANTITATIVE ESTIMATION OF ABSORPTION OF RADON BY THE ORGANIC SOLVENTS

<sup>1</sup>Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine, Lviv<sup>2</sup>Lviv Regional Polyclinic

---

Radon is one of the important sources of environment pollution by radiation. Therefore the effective methods of its determination are necessary. But great solubility of radon in the organic liquids may lead to the essential errors in the analysis. We stated that the distribution constants of radon between organic and water phases as well as its solubility data may be satisfactorily generalized by means of linear multiparameter equations. Growth of solvents polarity, their cohesion energy and molar volume decrease the radon solubility.