



УДК 541.64:678.01

Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе

III. Концентрирование радиоцезия сорбентом АНФЕЖ®

Ремез В.П.

Уральский научно-исследовательский химический институт (УНИХИМ), Екатеринбург

Зеленин В.И., Смирнов А.Л., Распопин С.П.,
Матерн А.И., Моржерин Ю.Ю.

Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург

Поступила в редакцию 22.06.2009 г.

Аннотация

В статье представлены результаты испытаний сорбента АНФЕЖ®, полученного путём модифицирования целлюлозно-неорганического сорбента на основе гидроксида железа (III) ферроциансодержащими растворами.

Ключевые слова: целлюлозно-неорганические сорбенты, сорбция, ферроциансодержащие растворы, модификация, радиометрический анализ, радионуклиды.

The results of testing the АНФЕЖ® sorbate prepared by modifying a cellulose inorganic sorbate based on iron(III) hydroxide using ferrocyanide containing solutions are presented.

Keywords: cellulose-inorganic sorbates, sorption, ferrocyanide-containing solutions, modification, radiometric analysis, radio nuclides.

Введение

Методы определения содержания радионуклидов цезия в морской воде имеют особенности, обусловленные малыми концентрациями радионуклидов (10^{-3} Бк/л) и сложностью солевого состава морской воды. Эти особенности заключаются в необходимости концентрирования радионуклидов из больших объемов морской воды, а также в повышенных требованиях к чистоте выделяемых препаратов.

Среднее содержание цезия в морской воде колеблется в пределах ($3,5 \div 5,0 \cdot 10^{-7}$ г/л). Этот элемент, находящийся в морской воде в виде катиона Cs^+ , обладает невысокой биофильностью, то есть не концентрируется в заметных количествах растительными организмами и животными, практически не образует труднорастворимых соединений и интенсивно мигрирует в водной среде [1, 2]. Все это позволяет успешно моделировать растворы цезия в лабораторных условиях и

получать данные, хорошо согласующиеся с результатами экспериментов в натуральных условиях.

Для выделения микроколичеств цезия может быть использован метод сорбционного концентрирования с применением таких неорганических коллекторов, как соли вольфрамовой, молибденовой и фосфорной кислот, аммонийные соли гетерополикислот и ферроцианиды [3]. Наиболее широко для концентрирования цезия из морской воды используются ферроцианиды тяжелых металлов [4, 5]. Особенно перспективным, на наш взгляд, является ЦНС АНФЕЖ® на основе ферроцианида железа-калия, характеризующийся высоким коэффициентом распределения при сорбции цезия из морской воды. Этот сорбент устойчив в морской воде и обладает хорошими кинетическими характеристиками [6 – 12].

Результаты и их обсуждение

С целью определения оптимальных условий сорбции были проведены опыты по извлечению цезия-137 из морской воды ЦНС АНФЕЖ® в колоночном варианте. Отобранный на выходе из колонки фильтрат радиометрировали, определяя активность каждой фракции (Ар). По соотношению активностей фракции и исходной морской воды определяли долю несорбировавшегося цезия. Опыты проводили в помещении химической лаборатории судна, пробы воды отбирали в районе Баренцева моря при помощи штатной корабельной установки. Отобранные пробы заливали в полихлорвиниловый бак емкостью 200 литров, соединенный через штуцер и шланг с сорбционной колонкой. Определение выхода цезия проводили для проб объемом 80 и 150 литров, используя радиоактивный индикатор цезий-137. Для измерения активности полученных концентратов и эталонных образцов использовали многоканальный амплитудный анализатор АИ-256 с детектором из кристалла иодистого натрия размером 40 × 40 мм. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сорбция цезия из морской воды сорбентом АНФЕЖ®

Объем пробы, л	Скорость фильтрации, мл/см ² мин	Объем сорбента, л	Сорбция, %
80	150	0,15	86,6 ± 4,2
80	130	0,15	88,2 ± 3,5
80	120	0,15	94,1 ± 2,6
80	150	0,15	88,2 ± 3,3
150	150	0,15	85,8 ± 4,2
150	120	0,10	89,5 ± 1,1

Исследования концентрирования цезия ЦНС АНФЕЖ® из 50-литровых проб морской воды были проведены в 1979 году в районе Кольского залива и в 1980 году в Охотском море. Результаты представлены в таблице 2.

Из таблицы видно, что с использованием сорбента АНФЕЖ® в изученных условиях удалось концентрировать цезий с очень высоким выходом, что позволило разработать способы экспрессного определения радионуклидов цезия в морской воде.

Таблица 2. Концентрирование цезия из морской воды в натуральных условиях сорбентом АНФЕЖ®

Место и время опытов	Скорость фильтрации, мл/см ² мин	Время концентрирования мин	Температура воды, °С	Объем сорбента, л	Выход цезия, %
Кольский залив, 1979 г.	150	12	8	0,15	96,3 ± 4,2
	150	12	8	0,15	94,2 ± 5,1
	150	12	8	0,15	97,1 ± 2,3
	100	20	8	0,15	94,7 ± 4,6
	100	20	8	0,15	96,7 ± 5,0
Охотское море, 1980 г.	150	12	12	0,30	98,4 ± 2,1
	150	12	12	0,15	96,6 ± 3,8
	150	12	12	0,15	96,7 ± 3,0
	100	20	12	0,15	94,1 ± 6,2
	100	20	12	0,15	96,4 ± 5,1

Как показывает анализ литературных данных [6 -12], наиболее перспективным способом определения содержания радиоактивного цезия в морской воде, характеризующимся минимальными требованиями к радиохимической чистоте, допускающим относительно большой объем препарата и обладающим относительно высокой чувствительностью при использовании серийной отечественной аппаратуры, является метод гамма-спектрометрии. Однако его широкое использование на практике ограничивается, прежде всего, трудностями получения высокоспецифичных к цезию и устойчивых к морской воде сорбентов.

Учитывая простоту синтеза и высокую специфичность к цезию в морской воде ЦНС АНФЕЖ® на основе ферроцианида железа-калия, была исследована возможность использования этого сорбента для радиохимического анализа 1000-литровых проб морской воды.

Исходя из результатов исследований и с учетом возможностей серийной гамма-спектрометрической аппаратуры, были выбраны следующие параметры анализа:

- объем пробы морской воды 1000 л,
- объем сорбента 150 мл,
- высота столба ЦНС 7 см,
- скорость фильтрации морской воды 150 мл/см² мин
- площадь поперечного сечения колонки 20 см².

Время концентрирования цезия в этих условиях не более 5 часов. Предлагаемая методика была использована для определения содержания цезия-137 в реальных пробах морской воды в районах Берингова моря и Тихого океана.

Таблица 3. Результаты определений содержания цезия-137 в пробах воды Баренцева моря

№ пробы	Объем пробы, л	Удельная активность морской воды, Бк/л
1	240	$(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
2	1000	$(2,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$
3	1000	$(2,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
4	1000	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$

Измерения активности препаратов проводили при помощи анализатора АИ-256 с детектором, изготовленным из кристалла йодистого натрия размером 40 × 40 мм. В работе использовали образцы цезия-137, приготовленные из радиоактивных растворов. Полученные результаты представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 4. Результаты определений содержания цезия-137 в пробах воды северо-западной части Тихого океана .

№ пробы	Объем пробы, л	Удельная активность морской воды, Бк/л
1	600	$(6,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$
2	700	$(5,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
3	700	$(7,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$
4	1000	$(8,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
5	1000	$(5,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$
6	1000	$(3,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$

Полученные данные хорошо совпадают с имеющимися в литературе [13].

Значительно сократить время обработки проб может двухстадийное концентрирование, заключающееся в использовании на первой стадии ферроцианида железа-калия, взятого в количестве, обеспечивающем необходимое время концентрирования. Вторая стадия состоит в десорбции цезия из первого концентрата и быстром повторном извлечении из элюата с целью сокращения объема и получения второго концентрата, пригодного для измерения. На второй стадии концентрирования удобно использовать ферроцианид никеля-калия, устойчивый в щелочной среде.

Исходя из свойств ферроцианидов железа-калия и никеля-калия, используемых в предлагаемом способе, и учитывая возможности серийной гамма-спектрометрической аппаратуры, необходимой для измерения активности конечного препарата, были выбраны следующие условия концентрирования цезия из проб морской воды:

- объем пробы 50 л,
- скорость фильтрации морской воды 300 мл/см² мин,
- объем ферроцианида железа-калия 300 мл,
- площадь сечения колонки на первой стадии концентрирования 30 см²,
- площадь сечения колонки на второй стадии концентрирования 3 см²,
- объем ферроцианида никеля-калия 15 мл,
- концентрация едкого натра в элюате 0,1 моль/л,
- время получения концентрата 12 мин.

Методика двухстадийного экспрессного концентрирования цезия из 50-литровых проб морской воды была апробирована в 1978 году в районе Тихого океана. В серии из 10 экспериментов выход цезия-137, по которому следили за процессом сорбции, составил 85-90%.

Описанный экспрессный способ двухстадийного концентрирования цезия из морской воды был признан изобретением и защищен авторским свидетельством [14].

В настоящее время сорбент АНФЕЖ® успешно используется для радиохимического анализа морской воды в различных экологических исследованиях [15].

Выводы

1. Проведены исследования сорбции цезия из морской воды ЦНС АНФЕЖ® в статических и динамических условиях. Коэффициент распределения при сорбции цезия из морской воды равен $2,1 \cdot 10^6$ мл/г. Показана возможность экспрессного концентрирования цезия в природных условиях из проб морской воды объемом до 100–150 литров.

2. Продемонстрирована возможность использования ЦНС АНФЕЖ® в радиохимическом анализе морской воды на радионуклиды цезия для проб объемом 1000 литров с применением гамма-спектрометрии и в схемах экспрессного концентрирования цезия из морской воды.

Список литературы

1. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. – М.: Наука, 1979. – 311 с.
2. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1979. – 423 с.
3. Стоячик Р., Сапожников Ю.А. Методы определения цезия-137 в морской воде // Вестник МГУ, серия Химия, 1989, № 3512-В89. – 20 с.
4. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. – М.: Химия, 1970. – 407 с.
5. Батраков Г.Ф., Еремеев В.Н., Земляной А.Д. Радиоактивные изотопы в океанографических исследованиях. – Киев: Наукова Думка, 1979. – 180 с.
6. Remez V. P. Environmental measurement of Cs137 using an ion-selective sorbent. // Radionuclides in the Oceans Conference abstracts, 1997, Part 2. P. 52.
7. Remez V. P., Zheltonozhko E. V., Novikova S. K. On the practicality of using sorbents to obtain radiochemically pure marine products. // Radionuclides in the Oceans Conference abstracts, England, 1997, Part 2. P. 33.
8. Sapozhnikov Yu. A., Remez V. P., Kalmykov S. N., Sapozhnikova L. D., Afinogenov A. M., Efimov I. P. Sorption pre-concentration of radionuclides from natural waters. // Interface against pollution Conference posters, Netherlands, 1997, Poster № 4-11. P. 134.
9. Remez V. P. Proximate analysis of concentration of radioactive caesium in natural water. // 13th Radiochemical Conference abstracts, Czech Republic, 1998, P6-19. P. 308.
10. Remez V. P., Zheltonozhko E. V., Sapozhnikov Yu. A. The experience of using Anfezh sorbent for recovery of radioactive caesium from sea water. // J. Radiation Protection Dosimetry, 1998, V. 75, Nos 1-4. P. 77-78.
11. Remez V. P. Concentrating matter for radioactive elements extraction from NPP liquid wastes. // IAEA, Waste Management Research Abstract, № 2611, 1998.
12. Remez V. P. Express-control of radiocesium in the water solutions. // IAEA, Waste Management Research Abstract, № 2612, 1998.
13. Вакуловский С.М., Койрич И.Ю., Краснопевцев Ю.В. О загрязнении Атлантического океана и его морей радиоактивными продуктами // Океанография. – 1981. – т. 21, вып. 2. – С. 257 – 264.
14. А.с. № 828464, СССР, Способ концентрирования радионуклидов цезия из морской воды / Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д., Ремез В.П., Степанец О.В., Хитров Л.М., Черемухин Ю.Г.
15. Результаты радиэкологического обследования района гибели атомной подводной лодки "Курск" // журнал "Метеорология и гидрология", 2000, №10.

Ремез Виктор Павлович – д.т.н., зав. лабораторией 420 Уральского научно-исследовательского химического института (УНИХИМ)

Зеленин Виктор Иванович – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

Смирнов Алексей Леонидович – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

Распопин Сергей Павлович – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

Матерн Анатолий Иванович – д.т.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии, ректор Уральского государственного технического университета –УПИ

Моржерин Юрий Юрьевич – д.т.н., проф. кафедры технологии органического синтеза Уральского государственного технического университета –УПИ

Remez Victor P. - Dr.Sci.Tech., head of the Laboratory 420 Ural Research Chemical Institutes (URCI)

Zelenin Victor I. - Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI, e-mail: vizel@isnet.ru

Smirnov Alexey L.- Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI

Raspopin Sergey P.- Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI

Matern Anatoly I. - Dr.Sci.Tech., the professor, зав. Faculty of analytical chemistry, the rector of the Ural State Technical University-UPI

Morzherin Jury Ju. – Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of technology of organic synthesis of the Ural State Technical University-UPI