

Г.Н. Пшинко, В.М. Федорова, С.А. Кобец, А.А. Косоруков

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕРРОЦИАНИДНОГО
Zn/Al-ГИДРОТАЛЬКИТА ДЛЯ СОРБЦИОННОГО
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ^{137}Cs В ВОДАХ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
kobez@ukr.net

Предложен сорбент на основе Zn/Al-гидроталькита, интеркалированного гексацианоферрат (II)-ионами, для концентрирования ^{137}Cs и дальнейшего его радиометрического определения в природных водах. Установлены параметры оптимального сорбционного извлечения радиоцезия в статических условиях из вод и прямого радиометрического измерения. Показана перспективность использования ферроцианидного сорбента в аналитических схемах концентрирования ^{137}Cs из вод с высоким солевым фоном.

Ключевые слова: гексацианоферрат (II), гидроталькит, концентрирование, радиохимический анализ, сорбция, цезий.

Введение. Со второй половины XX столетия интенсивное развитие ядерных технологий привело к глобальному радиоактивному загрязнению окружающей среды, что стало на сегодняшний день одним из важнейших видов негативного влияния человека на окружающую среду. Радиационному воздействию вследствие высокой растворимости долгоживущих радионуклидов в воде подверглись обширные территории, даже на значительном удалении от источников загрязнения. К числу таковых относятся техногенные радиоизотопы ^{137}Cs и ^{90}Sr , являющиеся основными дозообразующими радионуклидами и обладающие повышенной радиотоксичностью [1], что влечет за собой огромную опасность для здоровья населения [2 – 3].

Содержание радионуклидов в источниках питьевого водоснабжения строго регламентировано на законодательном уровне. На основании нормативных документов, определяющих требования к качеству

© Г.Н. Пшинко, В.М. Федорова, С.А. Кобец, А.А. Косоруков, 2016

питьевой воды (ДСТУ 7525:2014 и ГСанПиН 2.2.4-171-10), суммарная β -активность не должна превышать 1 Бк/дм³. При таком уровне радиоактивности оценку радиационной безопасности воды отдельно по ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, как правило, не проводят, поскольку максимально допустимая удельная β -активность как по ¹³⁷Cs, так и по ⁹⁰Sr составляет 2 Бк/дм³ [4, 5].

Интерес к методам концентрирования ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr из природных вод постоянно растет, поскольку существующие спектрометрические [6] и радиометрические [7] методы прямого определения радионуклидов на уровне 1 Бк и менее в водных объектах окружающей среды требуют специальной пробоподготовки. Для определения фонового содержания ¹³⁷Cs без пробоподготовки непосредственно в природных водах используют высокочувствительные γ -спектрометрические методы анализа [8 – 9]. В таких случаях актуальным является вопрос дороговизны оборудования, затрат времени на измерение. Это обуславливает необходимость поиска более доступных и дешевых аналитических методов, в которых используют различные способы концентрирования, позволяющие селективно выделять радионуклиды для их дальнейшего определения.

Для концентрирования ионов цезия из водных растворов довольно успешно используют экстракционные системы на основе макроциклических полиэфиров (краун-эфиров) разного строения, зачастую 18-членных краун-эфиров [10 – 13]. В работе [14] показано, что в процессах экстракции с использованием краун-эфиров имеет место (в большей или меньшей мере) мешающее влияние макрокомпонентов на выделение ионов цезия.

Также для концентрирования радионуклидов цезия используют ионообменники, среди которых выделяют различные модификации фенолформальдегидных смол, обладающих высокой ионообменной селективностью к цезию [15]. Однако существенным недостатком ионообменных смол фенольного типа является их низкая химическая и радиационная устойчивость, что ограничивает их применение [16].

Традиционным методом концентрирования ¹³⁷Cs из воды является соосаждение с ферроцианидом никеля [17]. При одновременном присутствии ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr как основных дозообразующих техногенных радионуклидов природных вод наиболее часто используют метод совместного соосаждения нитрата никеля, ферроцианида натрия, хлорида кальция и карбоната натрия, с последующим их разделением.

Для отделения ^{137}Cs от сопутствующего в природных водах ^{90}Sr применяют также оксалатный метод, основанный на выделении ^{90}Sr путем осаждения и последующего отделения его оксалатов от фильтрата, содержащего ^{137}Cs . Далее проводят определение последнего методом соосаждения с ферроцианидом никеля. Следует отметить, что методы соосаждения ^{137}Cs достаточно трудоемкие, прежде всего на стадии фильтрования мелкокристаллических высокодисперсных осадков, требуют использования значительного количества реагентов, однако успешно применяются при совместном нахождении радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr .

Соосаждение цезия из природных вод осуществляют также с помощью таких неорганических коллекторов, как аммонийные соли гетерополикислот, соли вольфрамовой, молибденовой и фосфорной кислот [7]. Но и в этом варианте соосаждения образуются микрокристаллические осадки, что также усложняет их использование для селективного концентрирования ^{137}Cs [18].

В последнее время для извлечения и концентрирования ^{137}Cs и других радионуклидов из водных растворов все чаще применяют сорбционные методы с использованием преимущественно неорганических материалов [19 – 20], в том числе ферроцианидов щелочных и переходных металлов, которые являются высокоселективными по отношению к цезию и служат основой для создания модифицированных и композиционных сорбентов [18]. В работах [21 – 22] описан метод электрохимического модуляционного ионного обмена с использованием ферроцианидных электродов для селективного извлечения ^{137}Cs . Для этих целей также применяют покрытие ферроцианидами различных носителей: силикагеля [23], магнетита [24], латекса [25], целлюлозных волокон [26] и др.

Цель данной работы – исследование возможности применения композитного сорбента – слоистого двойного гидроксида (СДГ), интеркалированного гексацианоферрат (II)-ионами в качестве селективного сорбента для концентрирования ^{137}Cs из различных водных сред. Для этого были изучены сорбционные свойства слоистого двойного гидроксида Zn и Al, интеркалированного гексацианоферрат (II)-ионами по отношению к ^{137}Cs ; выбраны оптимальные условия сорбции (концентрирования) и радиометрического определения на сорбенте.

Методика эксперимента. Сорбент $\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,5} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Zn/Al-FeCN) получен методом прямого осаждения из растворов сте-

хиометрических смесей хлоридов цинка и алюминия при pH 9 ÷ 10 в присутствии $K_4Fe(CN)_6$. Детальное описание синтеза и рентгенографические характеристики сорбента представлены в работе [27].

При исследовании влияния стронция как сопутствующего элемента природных вод на поглощение ^{137}Cs сорбентом Zn/Al-FeCN использовали модельные растворы, приготовленные с добавлением радиоактивной метки из образцового радиоактивного раствора ^{137}Cs , солей CsCl (в качестве носителя ^{137}Cs) и $SrCl_2$. Удельная активность исходных растворов по ^{137}Cs составляла $5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, что позволяло надежно определять содержание ионов цезия радиометрическим методом.

Концентрирование ^{137}Cs проводили из разных типов вод: водопроводной (г. Киев), поверхностной (р. Десна), а также подземного источника с высоким солесодержанием (состав исследуемых вод приведен в табл. 1). В пробы воды дополнительно вводили ^{137}Cs в количестве 0,05 – 1 Бк/дм³, Cs^+ – 10 мг/дм³ и Sr^{2+} – 10 мг/дм³ соответственно из солей CsCl и $SrCl_2$, после чего выдерживали в течение одних суток для установления изотопного равновесия (pH исходного раствора составляло 7,5). В конические колбы со шлифом емкостью 2 дм³ вносили анализируемые пробы воды объемом 1 дм³ и 1 г сорбента Zn/Al-FeCN и проводили сорбцию (концентрирование) в статических условиях в течение одного часа при периодическом встряхивании на аппарате АБУ-6С. После сорбции водную фазу отделяли центрифугированием и определяли активность ^{137}Cs на β-радиометре КРК-1-01А по навеске сорбента, одинаковой для всех исследуемых растворов. Для измерения активности природных вод калибровку β-радиометра проводили с использованием соли KCl по изотопу ^{40}K из расчета, что масса 1 г хлорида калия соответствует активности 14,77 Бк.

Коэффициент распределения (K_d , см³/г), и степень очистки ^{137}Cs (СО, %) рассчитывали следующим образом:

$$K_d = \left(\frac{C_0 - C_p}{C_p} \right) \cdot \frac{V}{m}, \quad CO = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100,$$

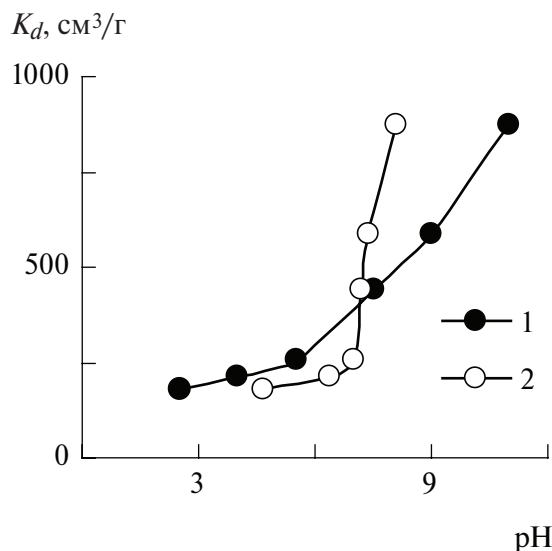
где C_0 , C_p – исходные и равновесные концентрации цезия, Бк/дм³ или мг/дм³; V – объем водной фазы (при расчете a_s и K_d соответственно в дм³ и см³); m – навеска сорбента, г.

Таблица 1. Катионный состав образцов воды

Показатель	Вода			
	модельная питьевая	водопровод- ная (г. Киев)	деснянская	подземная
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
pH	7,5	7,4	8,4	7,5
Сухой оста- ток, мг/дм ³	500	210	278	1850
Ca ²⁺ , мг/дм ³	58	52	42	332
Mg ²⁺ , мг/дм ³	8	10,8	13,9	62,4
Na ⁺ , мг/дм ³	85	11,3	12	13,5
K ⁺ , мг/дм ³	–	3,5	1	1,1
Sr ²⁺ , мкг/дм ³	–	166,8	306,5	90

Результаты и их обсуждение. Влияние pH. Исследовано влияние pH водного раствора на сорбцию ¹³⁷Cs на образце Zn/Al-FeCN при продолжительности контакта твердой и жидкой фаз ($t_{\text{сорб}}$) один час (рисунок). Как видно, в кислой и слабокислой средах сорбция указанного радионуклида подавляется конкурирующим влиянием H⁺-ионов в водном растворе, что полностью согласуется с данными [25]. Максимальные коэффициенты распределения ¹³⁷Cs на исследуемом СДГ достигаются при pH исходных растворов (pH₀) 9 – 11, что соответствует pH после сорбции (pH_{равн}) 7,4 – 8,1. Следует отметить, что для гексацианоферратной формы сорбента характерно смещение значений pH_{равн} в слабокислую и щелочную области, как и для других Zn/Al – СДГ [28, 29]. Это вызвано наличием в составе указанных СДГ амфотерных элементов – Zn(II) и Al(III), которые придают сорбционному материалу буферные свойства.

Проведенные исследования влияния концентрации ионов стронция на сорбцию ионов цезия показали, что первые практически не сорбируются на Zn/Al-FeCN и в области концентраций ≤ 50 мг/дм³ не влияют на полноту извлечения ¹³⁷Cs из воды. Это позволяет определять радиометрически изотопы цезия в радиоактивно загрязненных водах в присутствии радионуклидов стронция. Кроме того, характерные для природных вод ионы Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ и K⁺ (до 50 мг/дм³) также практически не влияют на степень извлечения ионов цезия [27].



Влияние pH на сорбцию ^{137}Cs на Zn/Al-FeCN (1 – pH_0 , 2 – $\text{pH}_{\text{равн}}$). $A_{^{137}\text{Cs}} = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $V_{\text{р-ра}} = 50 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб}} = 0,100 \text{ г}$, $t_{\text{сорб}} = 1 \text{ ч}$.

Влияние продолжительности сорбции. В табл. 2 представлены результаты влияния продолжительности сорбции ^{137}Cs на Zn/Al-FeCN на коэффициенты распределения указанного радионуклида. Как видно, через 24 ч контакта водного раствора ионов цезия с твердой фазой сорбента K_d ^{137}Cs достигает 3300 $\text{см}^3/\text{г}$. С увеличением времени сорбции последнего на гексацианоферратной форме СДГ K_d возрастает и при 144 ч (6 сут) составляет $>20000 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таблица 2. Влияние продолжительности сорбции на коэффициенты распределения ^{137}Cs на сорбенте Zn/Al-FeCN

Продолжительность сорбции, ч	$\text{pH}_{\text{равн}}$	K_d , $\text{см}^3/\text{г}$	Продолжительность сорбции, ч	$\text{pH}_{\text{равн}}$	K_d , $\text{см}^3/\text{г}$
0,5	7,2	200	15	6,9	2500
1	7,2	300	24	6,8	300
2	7,2	600	48	6,8	6500
3	7,1	850	72	6,8	10000
4	7,0	1300	144	6,8	20000
5	7,0	1500	—	—	—

Примечание. pH_0 6; $A_{^{137}\text{Cs}} = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$; $V_{\text{р-ра}} = 50 \text{ см}^3$; $m_{\text{сорб}} = 0,100 \text{ г}$.

Можно предположить, что в межслоевом пространстве происходит частичное экранирование или деформация межслоевых гексацианоферрат-анионов, вследствие чего количество эффективных размеров пор сорбента по отношению к исследуемому иону цезия снижается. Поэтому для достижения равновесия требуется продолжительная сорбция (в течение нескольких суток), которая лимитируется внутренней диффузией, обусловленной физическими свойствами СДГ (размерами межслоевого пространства) и диффузионным расстоянием до интеркалированного гексацианоферрат (II)-иона, а также вытеснением ионами цезия молекул воды, заполняющих ферроцианидные каналы.

Влияние навески сорбента. Для оценки эффективности извлечения радионуклидов цезия из водных сред сорбентом на основе СДГ, интеркалированного гексацианоферрат (II)-ионами, было исследовано влияние его дозы на степень извлечения. Установлено, что при дозе сорбента $Zn/Al-FeCN > 2 \text{ г/дм}^3$ и продолжительности сорбции 72 ч наблюдается максимально возможная степень извлечения из воды изучаемого радионуклида, которая достигает 99,9%.

Проведенные исследования и данные, полученные в [33], позволили выбрать оптимальные условия концентрирования ^{137}Cs для последующего его радиометрического определения. В частности, объем пробы – 1 дм³ (и более), рН₀ 6,5–9, навеска сорбента – 1 г/дм³ (для объема 1 дм³) и продолжительность сорбции – один час.

Достоверность предложенной методики подтверждается хорошей воспроизводимостью измерений параллельных проб исследуемых вод, а также данными табл. 3, в которой представлены результаты определения ^{137}Cs с разным уровнем активности на фоне модельной питьевой [30], водопродной (г. Киев), поверхностной (р. Десна), а также подземной вод с высоким солесодержанием.

Таблица 3. Результаты радиометрического определения ^{137}Cs в модельной и природных водах ($n = 5$; $P = 0,95$)

Вода	Введено	Найдено	Объем пробы для концентрирования, дм ³	S_r
	Бк/дм ³			
Модельная	0,05	0,06±0,01	5	0,26
То же	0,2	0,19±0,1	2,5	0,17
"–"	0,5	0,42±0,13	2	0,33
"–"	1,0	1,8±0,42	0,5	0,15

Продолжение таблицы 3.

Водопроводная	0,5	0,47±0,06	2	0,23
То же	1,0	1,1±0,7	0,5	0,21
Подземная	0,5	0,43±0,04	2	0,17
То же	1,0	1,1±0,3	0,5	0,14
Деснянская	1,0	1,3±0,16	0,5	0,27

Выводы. Высокая селективность сорбента на основе ферроцианидного Zn/Al-гидроталькита по отношению к ионам Cs⁺ позволяет проводить концентрирование ¹³⁷Cs с последующим его радиометрическим определением непосредственно на сорбенте.

Работа содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований по конкурсному проекту № Ф61/102-2015.

Резюме. Запропоновано сорбент на основі Zn/Al-гідроталькиту, інтеркальованого гексаціаноферрат (II)-іонами, для концентрування ¹³⁷Cs і подальшого його радіометричного визначення у природних водах. Встановлені параметри оптимального сорбційного вилучення радіоцезію із вод у статичних умовах і прямого радіометричного вимірювання. Показана перспективність використання ферроціанідного сорбенту в аналітичних схемах концентрування ¹³⁷Cs із вод з високим сольовим фоном.

G.N. Pshinko, V.M. Fedorova, S.A.Kobets, A.A. Kosorukov

USING FERROCYANIDE Zn/Al-HYDROTALCITE FOR ¹³⁷Cs SORPTION PRE-CONCENTRATION AND RADIOMETRIC DETERMINATION IN WATERS

Summary

Sorbent based on Zn/Al-hydrotalcite intercalated by hexacyanoferrate (II)-ions was proposed for ¹³⁷Cs pre-concentration with it further radiometric determination in natural waters. The optimal parameters of radiocesium sorption in static conditions and of direct radiometric measurement were determined. It is shown that ferrocyanide sorbent can be use of in analytical schemes of ¹³⁷Cs pre-concentration from waters with high salinity.

Список использованной литературы

- [1] *Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы* / Под общ. ред. А.В. Москвина. – СПб.: АНО НПО "Профессионал", 2004. – 1142 с.
- [2] *Демчук В.В., Мартинюк О.В., Федоренко О.В. та ін. // Довкілля та здоров'я.* – 2010. – № 2. – С. 50–57.
- [3] *Беляев И.К., Жорова Е.С., Калистратова В.С. и др. // Мед. радиология и радиац. безопасность.* – 2012. – 57, №4. – С. 62–70.
- [4] *ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості.* – Введ. 01.02.2015 г.
- [5] *ДСанПіН 2.24-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною // Офіц. вісн. України.* – 2010. – № 51. – С. 100–129.
- [6] *Гиллярович Э.Л., Грязнов А.Н., Инихов А.Г. и др. Современная практика обеспечения качества измерений ионизирующих излучений. Ядерные измерительно-информационные технологии.* – М.: НИЦ "СНИИП", 1997. – 35 с.
- [7] *Плющев В.Е., Степин Б.Д. Аналитическая химия рубидия и цезия.* – М.: Наука, 1975. – 224 с.
- [8] *Azimov A.N., Hushmuradov S.K., Muminov I.T. et al. // Radiat. Meas.* – 2008. – 43. – P. 66–71.
- [9] *Jenkins J.H., Fischbach E., Javorsek D. et al. // Appl. Radiat. Isot.* – 2013. – 74. – P. 50–55.
- [10] *Нестеров С.В. // Успехи химии.* – 2000. – 69, № 9. – С. 840–855.
- [11] *Якшин В.В., Вилкова О.М., Тананаев И.Г. и др. // Докл. АН России.* – 2008. – 422, № 5. – С. 641–644.
- [12] *Иванец Д.В., Сафиулина А.М., Кудрявцев Е.М. и др. // Вест. МГУ, Сер. Химия.* – 2012. – 53, № 4. – С. 269–271.
- [13] *Raut D.R., Mohapatra P.K., Choudhary M.K. et al. // J. Membrane Sci.* – 2013. – 429. – P. 197–205.
- [14] *Абрамов А.А., Федосеев В.М. // Рос. хим. журн.* – 2005. – 49, № 2. – С. 102–106.
- [15] *Шелковникова Л.А., Каргов С.И., Гавлина О.Т. и др. // Журн. физ. химии.* – 2013. – 87, № 1. – С. 112–116.
- [16] *Pratt L.M., Szostak R., Khan I.M. et al. // J. Macromol. Sci.* – 1997. – 34, N 2. – P. 281–289.
- [17] *Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах окружающей среды / Под общ. ред. А.Н. Маррея, А.С. Зыковой.* – М.: Минздрав, 1980. – 310 с.

- [18] *Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др.* Химия ферроцианидов. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
- [19] *Тарковская И.А., Антонова Л.С., Гоба В.Е. и др.* // Журн прикл. химии. – 1995. – **68**, № 4. – С. 624–629.
- [20] *Мясоедова Г.В., Никашина В.А.* // Рос. хим. журн. – 2006. – **50**, № 5. – С. 55–63.
- [21] *Liao S., Xue Ch., Wang Y. et al.* // Sep. Purif. Technol. – 2015. – **139**. – P. 63–69.
- [22] *Chen R., Tanaka H., Kawamoto T. et al.* // Electrochim. Acta. – 2013. – **87**. – P. 119–125.
- [23] *Mahmoud M.R., Seliman A.F.* // Appl. Radiat. Isot. – 2014. – **91**. – P. 141–154.
- [24] *Zhang H., Zhao X., Wei J. et al.* // Nucl. Eng. Des. – 2014. – **275**. – P. 322–328.
- [25] *Avramenko V., Bratskaya S., Zheleznov V. et al.* // J. Hazard. Materials. – 2011. – **186**, N 2/3. – P. 1343–1350.
- [26] *Ремез В.П., Зеленин В.И., Смирнов А.Л. и др.* // Сорбц. хромат. процессы. – 2009. – **9**, № 6. – С. 783–788.
- [27] *Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Кобец С.А. и др.* // Радиохимия. – 2015. – **57**, № 3. – С. 221–226.
- [28] *Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Puzyrnaya L.N., Kobets S.A.* // Radiochem. – 2013. – **55**, N 6. – P. 601–604.
- [29] *Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Kobets S.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 2013 – **35**, N 3. – P. 104 – 111.
- [30] *Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. и др.* // Журн. аналит. химии. – 1983. – **38**, №5. – С. 807–810.

Поступила в редакцию 04.06.2015 г.