

УДК 543.28

РАЗРАБОТКА СХЕМЫ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА МОРСКОЙ ВОДЫ НА ^{90}Sr

П.С. Буткалюк, Ю.А. Сапожников

(кафедра радиохимии; e-mail: YAS@radio.chem.msu.ru)

Показано, что с помощью Y_2O_3 , YF_3 , LaF_3 и CeF_3 возможно концентрирование ^{90}Y из морской воды. Для определения ^{90}Sr наилучшим образом подходит YF_3 , так как в этом случае влияние мешающих радиоактивных изотопов свинца и тория минимально. Для устранения влияния ^{210}Bi предложено использовать предварительное концентрирование его PbS . Для определения ^{90}Sr предложено измерять интенсивность черенковского излучения дочернего ^{90}Y , сконцентрированного на YF_3 , без предварительного элюирования.

Ключевые слова: ^{90}Sr , YF_3 , морская вода, черенковское излучение.

Со времени первых испытаний ядерного оружия и по сегодняшний день мониторинг объектов окружающей среды на содержание техногенных радионуклидов остается актуальной экологической задачей. К наиболее токсичным радионуклидам принадлежит ^{90}Sr , он геохимически довольно подвижен и обладает значительным периодом полураспада (28 лет). Попадая в организм человека, ^{90}Sr концентрируется в костной ткани, вызывая хроническое облучение кровеносных органов. Поэтому очень важно проводить мониторинг его содержания вблизи мест захоронения радиоактивных отходов в океане [1]. Несмотря на широкое разнообразие подходов к определению концентрации ^{90}Sr , методы, применяющиеся для его определения в морской воде, предполагают доставку проб в лабораторию. В условиях экспедиции проводится лишь предварительное концентрирование фракции щелочно-земельных элементов. Но как концентрирование, так и транспортировка проб из отдаленных районов, представляют собой непростые задачи.

Цель данной работы – исследование возможности создания методики экспресс-анализа морской воды на содержание ^{90}Sr на основе измерения черенковского излучения ^{90}Y , сконцентрированного на колонках с некоторыми труднорастворимыми соединениями РЗЭ, позволяющей проводить анализ в полевых условиях и не требующей значительного расхода реактивов и времени. В качестве таких соединений исследовали YF_3 , LaF_3 , CeF_3 и Y_2O_3 .

Фториды иттрия, церия и лантана получали осаждением при приливании 1 М растворов $\text{Me}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$ к 3 М раствору NH_4F , взятому с 10%-м избытком. Затем осадки фильтровали, промывали дистиллированной водой и высушивали при 150°C в течение

1-2 ч. Оксид иттрия был взят промышленного производства (“х.ч.”). Сульфиды железа (II), никеля (II) и свинца (II) получали приливанием 0,5 М растворов $\text{Me}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ к 1 М раствору $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, взятому в 75%-м избытке и подкисленному 20%-м раствором AcOH . Осадки оставляли на ночь для созревания, затем фильтровали, промывали 5%-м раствором AcOH , затем дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Растворы $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ были получены растворением навесок соответствующих препаратов (“ч.д.а.”) и последовательным разбавлением растворов. Ионную силу создавали растворами KCl и NaCl , pH задавали ацетатным буфером и корректировали добавлением разбавленных растворов HCl или NaOH . В предварительных экспериментах в качестве метки использовали изотоп ^{88}Y , обладающий удобным периодом полураспада (107 дней) и позволяющий проводить гамма-спектрометрические измерения. Измерения активности ^{88}Y , ^{207}Bi и некоторых других радионуклидов проводили на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором “GC-3020” (“Canberra”), изготовленным из сверхчистого германия. Измерения активности $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ проводили на жидкостно-сцинтилляционном спектрометре “Tri-Carb 2700-TR” (“Packard”).

Эксперименты проводили по следующей схеме: в тефлоновые флаконы помещали известные навески препаратов, приливали раствор заданного состава, интенсивно перемешивали, отделяли твердую фазу фильтрованием, измеряли γ -спектр твердой фазы. Активность радионуклидов определяли по площади самого интенсивного пика полного поглощения в полученном спектре (линии 0,89 и 0,57 МэВ для ^{88}Y и ^{207}Bi соответственно). Полученное значение сравни-

вали с результатами контрольного опыта. Для контрольного опыта измеряли активности тех же радионуклидов, нанесенных на навески исследуемых препаратов той же массы для учета поглощения γ -квантов. Все измерения проводили в одной и той же геометрии.

Схема модельных экспериментов была следующей: колонки с инертным носителем (1 и 50 мл) дважды поочередно пропитывали растворами $Me^{III}(NO_3)_3$ (0,1 М) и NH_4F (0,3 М). Через колонки пропускали соответственно 20 мл и 1 л морской воды из Белого моря, содержащей предварительно внесенный ^{90}Sr , находящийся в равновесии с ^{90}Y . Далее колонки промывали дистиллированной водой и проводили элюирование ^{90}Y смесью азотной и борной кислот (20% HNO_3 + 5% H_3BO_3). Активность ^{90}Y в элюате измеряли по черенковскому излучению. Из полученного значения вычитали фон прибора.

Для изучения кинетических особенностей взаимодействия разбавленных растворов иттрия определяли зависимость степени извлечения иттрия в твердую фазу от времени контакта фаз. Полученные данные свидетельствуют о том, что в случае фторидов Y, La

и Ce равновесие достигается почти мгновенно и соответствует количественному извлечению Y(III) в твердую фазу. Для оксида иттрия зависимость несколько сложнее (рис. 1). Было показано, что степень извлечения Y(III) оксидом иттрия понижается при уменьшении pH и увеличении исходной концентрации Y(III) в растворе. Для фторидов Y, La и Ce таких закономерностей обнаружено не было (рис. 2). Путем варьирования концентрации электролита было показано, что для всех исследуемых препаратов степень извлечения иттрия в твердую фазу не зависит от ионной силы раствора, следовательно, методику можно использовать как для пресной, так и для морской воды.

При проведении экспериментов в динамических условиях было установлено, что для количественного выделения ^{90}Y достаточно небольшого количества исследуемых препаратов, нанесенных на инертный носитель для предотвращения освальдовского созревания кристаллов. Так, из табл. 1 видно, что во всех экспериментах ^{90}Y почти количественно задерживается на колонке при пропускании через нее морской воды. Хорошо элюируется ^{90}Y только из колонок, заполненных полиэтиленом и силикагелем. В качестве

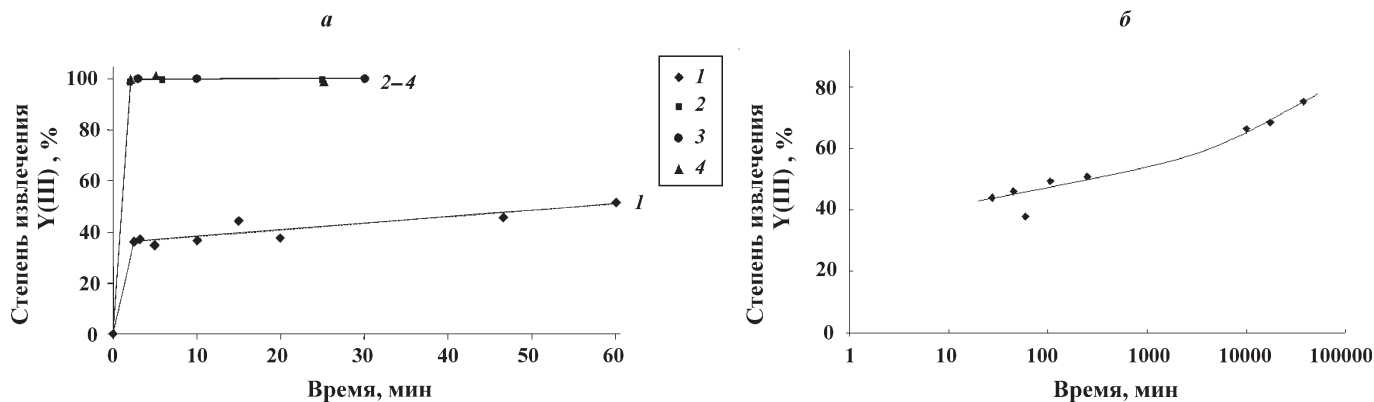


Рис. 1. Зависимость степени извлечения иттрия от времени контакта фаз: а – в начальный период времени; б – при более длительном контакте фаз (только для Y_2O_3). Исходная концентрация $Y(NO_3)_3$ $5 \cdot 10^{-7}$ М, концентрация NaCl 3,5% (1 – Y_2O_3 , 2 – YF_3 , 3 – CeF_3 , 4 – LaF_3)

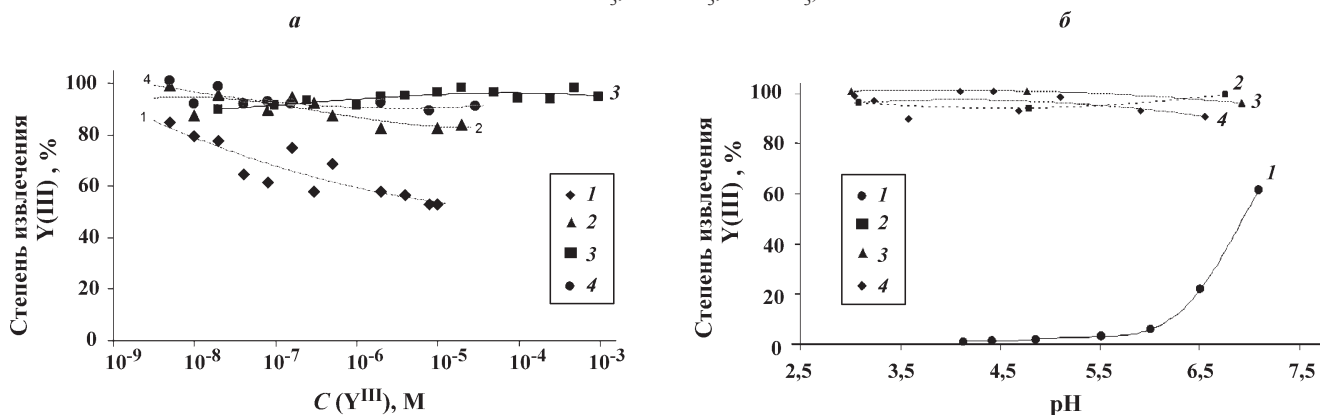
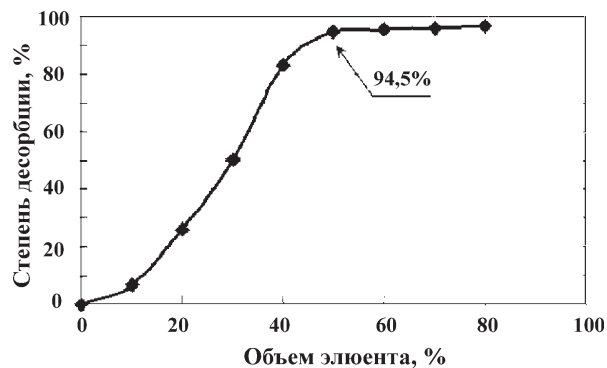


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Y(III): а – от исходной концентрации; б – от pH раствора (1 – Y_2O_3 , 2 – CeF_3 , 3 – LaF_3 , 4 – YF_3)

Рис. 3. Элюирование ^{90}Y из колонок

элюента подходит смесь азотной и борной кислот состава 20% HNO_3 + 5% H_3BO_3 , так как обеспечивает быстрое и полное элюирование ^{90}Y путем растворения фторидов РЗЭ, находящихся в колонках, при объемах, равных колоночным (рис. 3).

Использование в качестве электролита растворов KCl различной концентрации позволило установить, что ни один из исследованных препаратов не извлекает ионы калия из раствора (табл. 2). Следовательно, наличие ^{40}K в морской воде не будет мешать определению ^{90}Y по черенковскому излучению. Кроме ^{40}K в морской воде содержится немало других радионуклидов естественного происхождения, но вызывать черенковское излучение в воде способны лишь немногие из них, а именно: радиоактивные изотопы висмута (^{214}Bi , ^{212}Bi , ^{210}Bi), свинца (^{214}Pb , ^{212}Pb , ^{211}Pb) и протактиния (короткоживущий $^{234\text{m}}\text{Pa}$, образующийся из ^{234}Th). В ходе проведенных экспериментов (табл. 2) было обнаружено, что наибольшие проблемы создает почти количественное извлечение висмута, что, возможно, связано с близостью радиусов ионов Y^{3+} и Bi^{3+} , а также с одинаковым кристаллическим строением BiF_3 и YF_3 [2]. В ходе работы было предложено устранить влияние мешающих определению ^{90}Y изотопов висмута предвари-

Таблица 1

Результаты динамических экспериментов

Соединение	Носитель	Извлечение ^{90}Y , %	Элюирование ^{90}Y , %
LaF_3	полиэтилен	95	90
LaF_3	полиакрилонитрил	>98	22
LaF_3	силикагель	93	92
CeF_3	полиэтилен	>98	94
CeF_3	силикагель	97	95

Таблица 2

Степень извлечения мешающих радионуклидов

Препарат	Степень извлечения, %				
	Y(III)	K^+	Bi(III)	Pb(II)	Th(IV)
Y_2O_3	40÷60	<1	>99	45	33
YF_3	>99	<1	97	<3	<5
LaF_3	>99	<1	90	17	19
CeF_3	>99	<1	93	6	
FeS	38		99		
NiS	36		97		
PbS	4÷9		93	59	<5

тельным концентрированием их на колонках, заполненных труднорастворимыми сульфидами металлов. Для этих целей были проведены соответствующие эксперименты с сульфидами железа, никеля и свинца. При концентрации Bi(III) , соответствующей его концентрации в морской воде ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$ г/л), он быстро (за 5–10 мин) и почти количественно извлекается данными сульфидами, но только сульфид свинца при этом не извлекает Y(III) . Заметим, что так как PbS не извлекает торий, для извлечения ^{90}Y из морской воды необходимо использовать YF_3 , на котором не будет накапливаться ^{234}Th (а следовательно, и $^{234\text{m}}\text{Pa}$, мешающий определению ^{90}Y по черенковскому излучению).

На основании вышесказанного была предложена следующая схема определения ^{90}Sr в морской воде: пропускание морской воды через две последовательно соединенные колонки, заполненные PbS/SiO_2 и YF_3/SiO_2 , отсоединение колонки с YF_3 , элюирование ^{90}Y смесью 20% HNO_3 + 5% H_3BO_3 и измерение активности ^{90}Y в полученном растворе по интенсивности черенковского излучения.

Была рассмотрена возможность автоматизации разрабатываемой схемы. Для этого было предложено проводить непосредственные измерения интенсивности черенковского излучения ^{90}Y , находящегося в

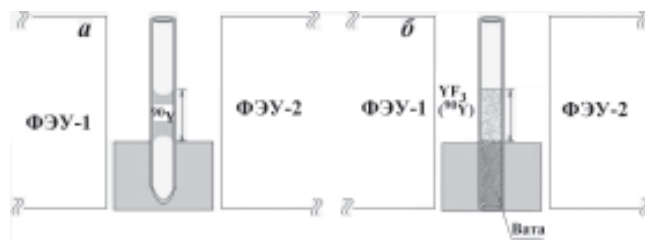


Рис. 4. Измерение интенсивности черенковского излучения: а – ^{90}Y в растворе; б – ^{90}Y , нанесенного на YF_3

колонках с YF_3 . В запаянную снизу стеклянную трубку (внутренний диаметр около 4 мм, толщина стенок около 1 мм, длина 6 см) был помещен раствор ^{90}Sr , находящийся в равновесии с ^{90}Y (рис. 4, а). В другую трубку таких же размеров поместили образец YF_3 с предварительно нанесенным ^{90}Y такой же активности. Верхний и нижний уровень препарата и раствора ^{90}Y совпадали (рис. 4, б). С помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра измеряли интенсивность черенковского излучения. В случае ^{90}Y , нанесенного на YF_3 , интенсивность была приблизительно в 1,5 раза выше, чем в случае водного раствора ^{90}Y , что может объясняться увеличением выхода черенковских фотонов с ростом коэффициента преломления среды.

Работа выполнена при содействии Фонда поддержки отечественной науки и РФФИ (проект № 05-05-64687-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сапожников Ю. А., Алиев Р. А., Калмыков С. Н. Радиоактивность окружающей среды. М., 2006.
2. Villars P., Cenzual K., Daams J., et al. Structure Types. Part 1: Space Groups (230)Ia-3d-(219)-F 43-c. // Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Berlin, 2004. P. 357.

Поступила в редакцию 26.06.08

RAPID DETERMINATION OF STRONTIUM-90 IN SEAWATER

P.S. Butkalyuk, Y.A. Sapozhnikov

(Division of Radiochemistry)

It was shown, that preconcentration of ^{90}Y from seawater by Y_2O_3 , YF_3 , LaF_3 and CeF_3 is possible. YF_3 is the best of all from this viewpoint, because it don't adsorbs the radioisotopes of Pb(II) and Th(IV) . The interference of ^{210}Bi can be eliminated by preconcentration its on PbS . Measurements of ^{90}Y by Cherenkov radiation without its elution from column was suggested.

Ключевые слова: ^{90}Sr , YF_3 , seawater, Cherenkov radiation.

Сведения об авторах: Буткалюк Павел Сергеевич – выпускник кафедры радиохимии химического факультета МГУ; Сапожников Юрий Александрович – вед. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (yas@radio.chem.msu.ru).