

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦИАНИДА НИКЕЛЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ ВОД

**В.С. Семенищев, С.М. Титова, А.В. Воронина,
А.Ф. Никифоров, М.О. Блинова**

E-mail: vovius82@mail.ru

*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург, Россия*

АННОТАЦИЯ: В работе представлены результаты тестирования двух неорганических сорбентов для селективного концентрирования цезия в схеме радиохимического анализа ^{137}Cs в пробах природных вод. В качестве сорбентов использованы ферроцианид никеля-калия, диспергированный в матрице диоксида циркония, полученной золь-гель методом с последующей сушкой при $100\text{ }^\circ\text{C}$ (сорбент Т-35, производства АО «Термоксид»), и ферроцианид никеля-калия, химически нанесенный на матрицу термически обработанного ($400\text{ }^\circ\text{C}$) гидратированного диоксида титана (сорбент НКФ-ГДТ, разработка УрФУ). Показано, что в динамических условиях сорбент НКФ-ГДТ обладает существенно лучшими сорбционными свойствами, чем Т-35, несмотря на близкие сорбционные характеристики в статических условиях. Для обоих сорбентов обнаружено, что степени сорбции цезия из закисленной морской воды ($\text{pH} = 2$) существенно выше, чем из нейтральной и слабощелочной ($\text{pH} = 8,2$), что можно объяснить образованием относительно стабильных псевдорадиоколлоидных форм цезия при $\text{pH} = 8,2$, которые разрушаются при закислении раствора.

Установлено, что сорбент НКФ-ГДТ может быть использован для селективного концентрирования ^{137}Cs из различных типов проб природных вод. Схема радиохимического анализа была протестирована с использованием 7,2 л пробы воды из р. Теча (Челябинская область) с добавлением 0,1 мг/л стабильного цезия для определения выхода с помощью прибора ICP-MS. Суммарный химический выход цезия при концентрировании составил 91,7 %, удельная активность ^{137}Cs в пробе – $1,36 \pm 0,21$ Бк/л.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цезий, ферроцианид, радиохимический анализ, природная вода, морская вода, р. Теча, радиоактивное загрязнение.

© Семенищев В.С., Титова С.М., Воронина А.В., Никифоров А.Ф., Блинова М.О., 2019

Испытания ядерного оружия, штатная работа предприятий ядерного топливного цикла и радиационные аварии являются основными источниками радиоактивного загрязнения природных вод. Определение содержания техногенных радионуклидов в природных водах необходимо как с точки зрения охраны здоровья человека [1], так и для понимания геохимических процессов [2–5]. Так, например, соотношение активностей $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ может использоваться как показатель источника и времени поступления радиоактивного цезия в природные объекты [6]. Как правило, интерес к данной проблеме существенно возрастает после серьезных радиационных аварий, таких как авария на ЧАЭС (1986 г.) [7] или на АЭС Фукусима-1 (2011 г.) [8].

В настоящее время разработано значительное количество методик, позволяющих проводить экспрессный анализ содержания ^{137}Cs в питьевой воде. В их основе использованы методы селективной сорбции или соосаждения цезия из пробы воды с последующей десорбцией цезия или непосредственным измерением насыщенного сорбента на гамма-спектрометре или бета-радиометре [9]. Для количественного определения ^{137}Cs может также использоваться масс-спектрометрия [10], а для определения ^{134}Cs описано применение жидкосцинтилляционной спектрометрии [11]. В качестве селективных сорбентов для цезия наиболее часто применяют сорбенты на основе ферроцианидов, молибдатов и вольфраматов [12]. Поскольку осадки этих соединений, как правило, мелкодисперсные и сложны для использования в динамическом режиме, наиболее распространены следующие композиционные сорбенты на их основе: композитный сорбент на основе смеси вольфрамата и молибдата циркония [13], титановольфрамат на основе полианилина [14], фосфомолибдат аммония на основе полиакрилонитрила (АМР-РАN) [9], цирконил-молибдопирофосфат [15], молибдофосфат олова на основе полиакриламида [16], ферроцианид никеля-калия на основе таких носителей как полиакрилонитрил [17], алюмосиликаты [18], целлюлоза [19], гидратированный диоксид титана [20], а также ферроцианиды железа [21].

Авторами статьи исследована возможность использования композитных неорганических сорбентов на основе ферроцианида никеля-калия для концентрирования цезия-137 в радиохимическом анализе проб природных вод.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В рамках данного исследования проведено тестирование двух сорбентов: сорбента Т-35, промышленно производимого АО «Термоксид» (г. Заречный), и сорбента НКФ-ГДТ, разработанного кафедрой радиохимии и прикладной экологии УрФУ. Сорбент Т-35 представляет собой ферроцианид никеля-калия, диспергированный в матрице диоксида циркония, полученной золь-гель методом с последующей сушкой при 100 °С [22]. Сорбент

НКФ-ГДТ является ферроцианидом никеля-калия, химически нанесенным на матрицу термически обработанного (400 °С) гидратированного диоксида титана. Физико-химические сорбционные свойства сорбента НКФ-ГДТ описаны в работе [20]. В экспериментах сорбенты использовали без какой-либо предварительной подготовки.

Эксперименты по сорбции цезия проводили с применением отстоянной и отфильтрованной водопроводной воды в качестве аналога природной пресной воды, а также с использованием имитата морской воды, приготовленного в соответствии с [23]. Концентрацию стабильного цезия устанавливали на уровне 1 мг/л, рН растворов задавали внесением растворов NaOH или HCl. В качестве радиоактивного индикатора применяли ¹³⁷Cs. В статических экспериментах навеску сорбента вносили в раствор, который анализировали на бета-радиометре УМФ-2000, отбирая аликвоты до и после сорбции. Объем раствора составлял 50 мл, масса сорбента принята равной 20 мг, время сорбции – 1 неделя. По результатам измерений рассчитывали безразмерную величину степени сорбции S и коэффициенты распределения цезия K_d (мл/г) по уравнениям (1) и (2):

$$S = \frac{I_{in} - I_f}{I_{in}}, \quad (1)$$

$$K_d = \frac{S}{1 - S} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

где I_{in} – скорость счета аликвоты до сорбции, имп/с;

I_f – скорость счета аликвоты после сорбции, имп/с;

V – объем раствора, мл;

m – масса сорбента, г.

В динамических экспериментах раствор пропускали через колонку с сорбентом. Активность растворов измеряли на 63-63-мм NaI(Tl) сцинтиляционном гамма-спектрометре Атомтех МКС АТ-1315 после установления радиоактивного равновесия с дочерним гамма-излучателем ^{137m}Ba.

Для тестирования методики на реальной пробе была отобрана проба воды из р. Течи объемом 7,2 л (дата отбора 23.03.2019) в точке пересечения реки с автомобильной дорогой Екатеринбург–Челябинск (55°36'23"с.ш., 61°18'48"в.д.). Для удаления взвешенных веществ пробу фильтровали на вакуумной фильтровальной установке через бумажный фильтр «синяя лента». Химический состав и концентрацию элементов в водной пробе определяли масс-спектрометрически на ICP-MS-спектрометре NexION 350. В качестве трассера для определения химического выхода ¹³⁷Cs в пробу внесли 0,1 мг/л стабильного цезия. Пробу пропускали через колонку, содержащую 1,5 г сорбента НКФ-ГДТ, отбирая для анализа на ICP-MS по 50-мл

аликвоты раствора через каждый литр пропущенной через колонку пробы. Проскок цезия В определяли по формуле (3):

$$B = \frac{C}{C_0} \cdot 100 \% \quad (3)$$

где C_0 и C – концентрации цезия до и после сорбции, мг/л.

Раствор после сорбции собирали в одну 10-литровую канистру, из которой по окончании процесса отобрали 50-мл аликвоту для определения средней величины проскока цезия в процессе сорбции. Насыщенный сорбент после сорбции извлекли из колонки, высушили при температуре 60 °С и измерили его активность на гамма-спектрометре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что величина рН раствора – это один из показателей, наиболее существенно влияющих на сорбцию катионов. Авторами поставлена серия экспериментов по определению влияния рН на сорбцию цезия сорбентами Т-35 и НКФ-ГДТ в статических условиях. Концентрация стабильного цезия составляла 1 мг/л, в качестве имитата природной пресной воды была взята отстоянная и отфильтрованная водопроводная вода.

На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов распределения цезия на сорбентах Т-35 и НКФ-ГДТ от рН раствора.

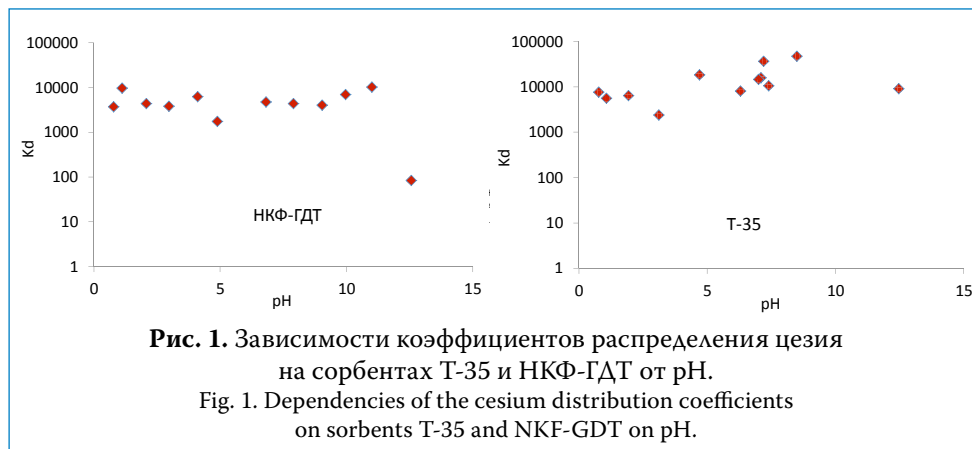


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распределения цезия на сорбентах Т-35 и НКФ-ГДТ от рН.

Fig. 1. Dependencies of the cesium distribution coefficients on sorbents T-35 and NKF-GDT on pH.

Результаты показали, что для обоих ферроцианидных сорбентов (Т-35, НКФ-ГДТ) характерна независимость коэффициентов распределения цезия от рН (в интервале рН от 0,5 до 11), что связано с высокой селективностью ферроцианидной фазы к радионуклидам цезия. Коэффициенты распределения цезия для обоих сорбентов сопоставимы и составляют порядка 10^4 мл/г. В то же время для сорбента НКФ-ГДТ наблюдалось снижение ко-

эффицента распределения цезия в щелочной среде при рН более 13, связанное с частичным разрушением фазы ферроцианида никеля-калия. Фаза ферроцианида никеля в составе сорбента Т-35 оказалась более устойчивой в щелочной среде. В целом результаты показали, что оба сорбента потенциально пригодны для концентрирования цезия из водных проб в интервале рН от 0,5 до 11.

Предварительные эксперименты по концентрированию цезия из водных проб в динамических условиях проводили, используя в качестве рабочего раствора 1 л отстоянной и отфильтрованной водопроводной воды с концентрацией стабильного Cs 1 мг/л, содержащей метку ^{137}Cs (1000 – 1500 Бк). После установления равновесия с $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (0,5 – 1 ч) измеряли активность исходной пробы в сосуде Маринелли. Далее пробу прокачивали через колонку с сорбентом (1, 1,5 или 2,5 г) со скоростью 1 л/ч в другой сосуд Маринелли. Затем 1 л водопроводной воды промывали шланг насоса, после установления радиоактивного равновесия измеряли активность конечной пробы и промывной воды на гамма-спектрометре. Результаты предварительных экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Степени сорбции цезия в динамических условиях из 1 л водопроводной воды на колонках с различным количеством НКФ-ГДТ и Т-35
Table 1. The cesium sorption degrees in dynamic conditions from 1 l of tap water on columns with different quantity of NKF-GDT and T-35

Масса сорбента, г	1	1,5	2,5
НКФ-ГДТ	94,5 %	98,7 %	99,9 %
Т-35	55,7 %	69,9 %	91,3 %

По результатам предварительных экспериментов установлено, что, несмотря на близкие сорбционные свойства в статических условиях, сорбент НКФ-ГДТ имеет значительно лучшие характеристики при сорбции в динамических условиях, чем сорбент Т-35. Все дальнейшие эксперименты проводили при массе НКФ-ГДТ 1,5 г, Т-35 – 2,5 г. В качестве рабочих растворов протестированы водопроводная вода (рН = 7,7), закисленная водопроводная вода (рН = 2 и рН = 1), имитат морской воды при рН = 8,2, а также имитат морской воды, закисленный до рН = 2. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Полученные данные показали, что в целом для сорбента НКФ-ГДТ характерны существенно более высокие степени извлечения цезия, чем для сорбента Т-35. Для любых типов природных вод они составляют более 85 % при использовании 1,5 г сорбента и скорости пропускания 1 л/ч. Таким образом, сорбент НКФ-ГДТ можно успешно использовать для селективного

концентрирования цезия в методах радиохимического анализа природных вод. При этом концентрирование цезия из 1-литровой водной пробы позволяет в 2,3–2,5 раза повысить эффективность регистрации цезия и, как следствие, повысить чувствительность анализа (табл. 3).

Таблица 2. Степени сорбции (S) и реализованные коэффициенты распределения (K_d , мл/г) цезия на сорбентах НКФ-ГДТ и Т-35 в динамических условиях из различных рабочих растворов объемом 1 л
Table 2. Sorption degrees (S) and the realized cesium distribution coefficients (K_d , ml/g) on NKF-GDT and T-35 sorbents in dynamic conditions from different 1 l volume work solutions

Проба	Т-35, 2,5 г		НКФ-ГДТ, 1,5 г	
	S, %	K_d , мл/г	S, %	K_d , мл/г
Водопроводная вода (pH = 7,7)	91,3	$4,2 \cdot 10^3$	98,7	$5,1 \cdot 10^4$
Закисленная водопроводная вода (pH = 2)	68,5	$8,7 \cdot 10^2$	90,3	$6,2 \cdot 10^3$
Закисленная водопроводная вода (pH = 1)	50,2	$4,0 \cdot 10^2$	86,1	$4,1 \cdot 10^3$
Имитат морской воды (pH = 8,2)	73,2	$1,1 \cdot 10^3$	86	$4,1 \cdot 10^3$
Закисленный имитат морской воды (pH = 2)	91,8	$4,5 \cdot 10^3$	96,4	$1,8 \cdot 10^4$

Таблица 3. Эффективность регистрации гамма-излучения в фотопике 662 кэВ на гамма-спектрометре Атомтех МКС АТ-1315 в различных геометриях измерения
Table 3. Effectiveness of the gamma-radiation registration in 662 keV photon peak on Atomtech MKS AT-1315 gamma-spectrometer

Геометрия измерения	Точечная	Сосуд Маринелли, 1 л	Сосуд Дента, 0,1 л	Колонка с сорбентом
Эффективность регистрации, %	4,9	1,6	2,06	3,7– 4,0

Представленные в табл. 2 данные показывают также, что для обоих сорбентов степень сорбции цезия из закисленного имитата морской воды (pH=1) была существенно выше, чем из имитата морской воды при pH=8,2. Данный факт можно объяснить наличием слабоустойчивых в кислой среде псевдорадиоколлоидных форм цезия, которые могут образовываться за счет адсорбции ^{137}Cs на поверхности коллоидных частиц, таких как пыль из воздуха, гидроксид железа и т. д. [24]. Аналогичные данные по наличию псевдорадиоколлоидов ^{137}Cs в природных водах упоминаются в статье [25]. Для подтверждения этого предположения образцы имитатов морской воды

с $\text{pH} = 2$ и $\text{pH} = 8,2$, меченные ^{137}Cs , были профильтрованы через ядерный фильтр с размером пор $0,14\text{--}0,18$ мкм. Содержание коллоидных форм цезия в закисленном имитате морской воды ($\text{pH} = 2$) составило 10 ± 6 %, тогда как в исходном имитате ($\text{pH} = 8,2$) – $19,2 \pm 6,0$ %. Водопроводная вода также содержала $13,6 \pm 6,0$ % псевдорадиоколлоидных форм цезия. Ранее было показано [26], что в присутствии сорбента НКФ-ГДТ эти нестабильные псевдорадиоколлоиды разрушаются, а после сорбции содержание коллоидных форм цезия падает до $4,9 \pm 1,2$ %. Таким образом, присутствие относительно прочных псевдорадиоколлоидных форм цезия в имитате морской воды приводит к снижению сорбции из данного типа проб.

При радиохимическом анализе возможно непосредственное гамма-спектрометрическое измерение в насыщенном сорбенте содержания цезия после его сорбции из водной пробы. Однако в ряде случаев более удобной может оказаться предварительная десорбция цезия с последующим измерением активности раствора. В частности, такой подход дает возможность использовать бета-радиометрию вместо гамма-спектрометрии, что позволяет добиться меньшего предела обнаружения за счет более высокой эффективности регистрации, исключить необходимость выгрузки радиоактивного сорбента из колонки, а также устранить неопределенность результатов измерения, связанную с неравномерностью распределения цезия в колонке и произвольностью взаимного расположения детектора и источника. Для аналогичных сорбентов на основе ферроцианида никеля-калия и молибдофосфата аммония было показано, что десорбция цезия возможна лишь концентрированными солями аммония. Например, 10-кратный объем $5\text{M NH}_4\text{Cl}$ десорбирует 92 % Cs из колонки [27] (также можно использовать NH_4NO_3 [28]), либо через разрушение сорбционной фазы сильнощелочными растворами (3 – 5 М NaOH).

Проведены эксперименты по изучению возможности количественной десорбции цезия из насыщенного сорбента НКФ-ГДТ в динамических условиях. Установлено, что суммарная степень десорбции цезия при пропуске 20 мл $5\text{M NH}_4\text{Cl}$ через колонку с 0,5 г насыщенного сорбента НКФ-ГДТ не превышает 25 %, поэтому использование хлорида аммония в качестве десорбирующего раствора признано бесперспективным. Изучена возможность использования растворов гидроксида натрия для десорбции цезия. Через колонку с 1,5 г сорбента НКФ-ГДТ, насыщенного цезием в предыдущих экспериментах, пропускали растворы NaOH с концентрациями 1, 3 и 5 моль/л, отбирая на анализ фракции по 5 мл. Данные фракции разбавляли до 100 мл и измеряли активность цезия в стандартной геометрии Дента (0,1 л). Результаты представлены на рис. 2.

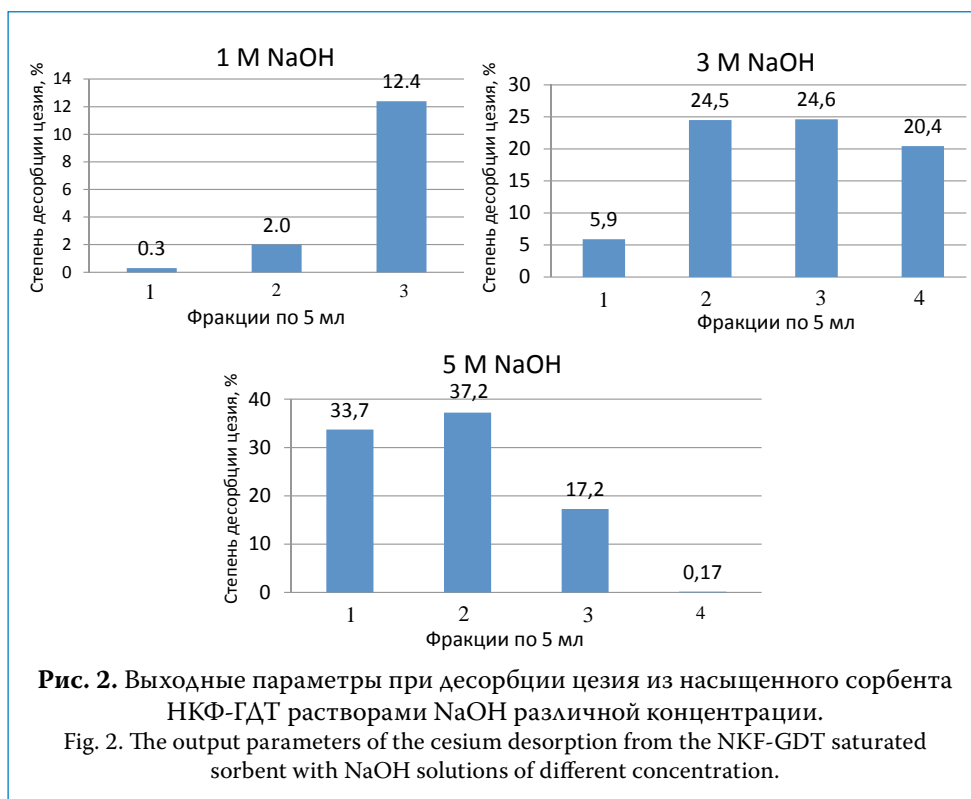


Таблица 4. Суммарные степени десорбции цезия из 1,5 г сорбента НКФ-ГДТ различными элюентами

Table 4. Summarized degrees of cesium desorption from 1.5 g NKФ-GDT sorbent with different eluents

Элюент	20 мл 5M NH ₄ Cl	15 мл 1M NaOH	20 мл 3M NaOH	15 мл 5M NaOH
Суммарная степень десорбции, %	24,8	14,7	75,5	88,1

Наилучшие результаты по десорбции были достигнуты при использовании в качестве десорбирующего раствора 5 М NaOH: суммарная степень десорбции в 15 мл раствора составила 88,1 %, тогда как при использовании 3 М NaOH в 20 мл раствора вымывается только 75,5 %. Однако при этом невозможно повторное использование сорбента, поскольку при десорбции происходит полное разрушение фазы ферроцианида никеля-калия. Рассчитано, что при радиохимическом анализе 1 л пресной воды концентрирова-

ние цезия на 1,5 г сорбента НКФ-ГДТ с последующей десорбцией цезия в 15 мл 5М NaOH обеспечит химический выход ^{137}Cs в концентрат на уровне 89 %. Таким образом, можно признать, что десорбция цезия с колонки нецелесообразна, т. к. она приводит к увеличению объема конечной пробы, разрушению сорбента и снижению выхода цезия в конечную пробу.

Благодаря высокой сорбционной емкости изучаемые сорбенты потенциально пригодны для концентрирования цезия из водных проб большого объема. Так, емкость сорбента Т-35 составляет 60 мг/г [22], а для сорбента НКФ-ГДТ эта величина достигает 240 мг/г [20]. Для тестирования схемы анализа отобрана проба воды объемом 7,2 л из р. Течи, широко известного водного объекта, в который в течение второй половины XX в. регулярно производили сбросы низкоактивных радиоактивных отходов радиохимического предприятия. Химический состав воды, определенный по ICP-MS, представлен в табл. 5. Значение pH пробы составило $7,72 \pm 0,05$.

Таблица 5. Содержание основных элементов в пробе воды из р. Течи
Table 5. The main elements content in a water sample from the Techa River

Элемент	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Fe	S	Cl
Концентрация, мг/л	46,2	5,62	0,0062	0,0049	23,8	59,2	0,53	0,27	63,9	30,2

Непосредственное измерение 1-литровой пробы в сосуде Маринелли на гамма-спектрометре показало, что удельная активность ^{137}Cs в воде находится ниже предела обнаружения для данного спектрометра (<3 Бк/л). Пробу воды отфильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и пропустили через колонку, содержащую 1,5 сорбента НКФ-ГДТ, со скоростью 1,1 л/ч. На рис. 3 представлена выходная кривая сорбции цезия в координатах « $C/C_0 - V$ », где C/C_0 – отношение концентрации цезия после сорбции к начальной концентрации, а V – объем пропущенного раствора в колоночных объемах.

Суммарный химический выход цезия составил 91,7 %, что оказалось заметно ниже, чем в случаях экспериментов на модельных растворах. Это можно объяснить как относительно высокой концентрацией конкурирующих ионов в пробе (Na^+ , K^+), так и чуть более высокой скоростью пропускания пробы. После сорбции сорбент был извлечен из колонки, высушен и непосредственно измерен на гамма-спектрометре в течение 10 000 с. Рассчитанная активность ^{137}Cs в пробе воды из р. Течи составила $1,36 \pm 0,21$ Бк/л.

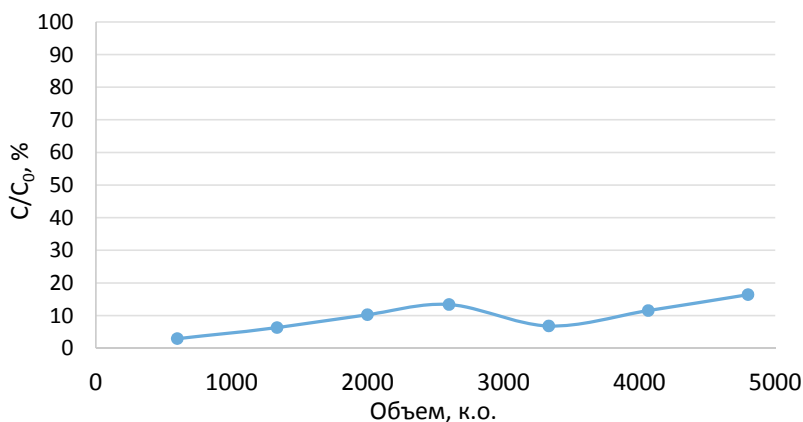


Рис. 3. Выходная кривая сорбции цезия из 7,2-л пробы воды из р. Течи.
Fig. 3. The cesium sorption from 7.2 l water sample from the Techa River output curve.

ВЫВОДЫ

В рамках проведенного исследования получены данные о возможности применения двух неорганических сорбентов на основе ферроцианида никеля-калия (НКФ-ГДТ и Т-35) для концентрирования ^{137}Cs при радиохимическом анализе природных вод. В статических условиях оба сорбента имеют сходные сорбционные характеристики, но в динамических условиях сорбент НКФ-ГДТ характеризуется существенно более высокими показателями, чем Т-35. Для обоих сорбентов было обнаружено, что степень сорбции цезия из закисленной морской воды ($\text{pH} = 2$) существенно выше, чем из незакисленной ($\text{pH} = 8,2$), что можно объяснить образованием в этих условиях относительно стабильных псевдорadioколлоидных форм цезия. Показано, что сорбент НКФ-ГДТ может быть использован для селективного концентрирования ^{137}Cs из различных типов природных вод, в частности, необработанных и закисленных проб пресной и морской воды.

При использовании колонки с 1,5 г сорбента НКФ-ГДТ и расходе пробы 1 л/ч степень сорбции цезия составляла не менее 85 %, а в случае необработанной пресной воды эта величина достигала 98,7 %. Наиболее эффективным элюентом для десорбции цезия с насыщенного сорбента НКФ-ГДТ оказался раствор 5М NaOH, обеспечивающий выход цезия 88,3 % в 15 мл элюата. Схема анализа протестирована с использованием 7,2 л пробы воды из р. Течи, в которую добавили 0,1 мг/л стабильного цезия для определения выхода ^{137}Cs с помощью прибора ICP-MS. Суммарный химический выход цезия при концентрировании равен 91,7 %, а удельная активность ^{137}Cs в пробе составила $1,36 \pm 0,21$ Бк/л. Таким образом, результаты лабораторных испы-

таний разработанной методики радиохимического анализа ^{137}Cs на модельных растворах и реальных пробах показали ее высокую чувствительность и достаточную экспрессность. Дальнейшие исследования будут нацелены на усовершенствование методики с целью повышения скорости анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook M.C., Stukel M.J., Zhang W., Mercier J.-F., Cooke M.W. The determination of Fukushima-derived cesium-134 and cesium-137 in Japanese green tea samples and their distribution subsequent to simulated beverage preparation // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2016. Vol. 153. P. 23–30.
2. Aoyama M. Long-range transport of radiocaesium derived from global fallout and the Fukushima accident in the Pacific Ocean since 1953 through 2017—Part I: Source term and surface transport // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. Vol. 318. P. 1519–1542.
3. Breier C.F., Pike S.M., Sebesta F., Tradd K., Breier J.A., Buesseler K.O. New applications of KNiFC-PAN resin for broad scale monitoring of radiocesium following the Fukushima Dai-ichi nuclear disaster. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2016. Vol. 307. P. 2193–2200.
4. Gulin S.B., Egorov V.N., Duka M.S., Sidorov I.G., Proskurnin V.Yu., Mirzoyeva N.Yu., Bey O.N., Gulina L.V. Deep-water profiling of ^{137}Cs and ^{90}Sr in the Black Sea: a further insight into dynamics of the post-Chernobyl radioactive contamination // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2015. Vol. 304. P. 779–783.
5. Daraoui A., Tosch L., Gorny M., Michel R., Goroncy I., Herrmann J., Nies H., Synal H.-A., Alfmov V., Walther C. Iodine-129, Iodine-127 and Cesium-137 in seawater from the North Sea and the Baltic Sea // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2016. Vol. 162–163. P. 289 – 299.
6. Mahmood Z.U.W., Yui M.O., Khalid M.A., Yusof M.A.W., Mohamed N. Marine radioactivity of Cs-134 and Cs-137 in the Malaysian Economic Exclusive Zone after the Fukushima accident // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. Vol. 318. P. 2165–2172.
7. Hirose K., Aoyama M., Sugimura Y. Plutonium and cesium isotopes in river waters in Japan // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1990. Vol. 141. P. 191–202.
8. Povinec P.P., Hirose K., Aoyama M. Fukushima Accident: Radioactivity Impact on the Environment. Elsevier, 2013. 222 p.
9. Pike S.M., Buesseler K.O., Breier C.F., Dulaiova H., Stastna K., Sebesta F. Extraction of cesium in seawater off Japan using AMP-PAN resin and quantification via gamma spectroscopy and inductively coupled mass spectrometry // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2013. Vol. 296. P. 369–374.
10. Cao L., Zheng J., Tsukada H., Pan S., Wang Z., Tagami K., Uchida S. Simultaneous determination of radiocesium (^{135}Cs , ^{137}Cs) and plutonium (^{239}Pu , ^{240}Pu) isotopes in river suspended particles by ICP-MS/MS and SF-ICP-MS // *Talanta*. 2016. Vol. 159. P. 55–63.
11. Aroma H., Helariutta K., Ikonen J., Yli-Kaila M., Koskinen L., Siitari-Kauppi M. Analysis of ^3H , ^{36}Cl , ^{133}Ba , ^{134}Cs and ^{22}Na from synthetic granitic groundwater:

- an in situ through diffusion experiment at ONKALO // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. Vol. 318. P. 1161–1169.
12. *Voronina A.V., Betenekov N.D., Semenishchev V.S., Nedobukh T.A.* Analysis of Radionuclides in Environmental Samples. In: Walther C., Gupta D.K. (Eds.). *Radionuclides in the Environment. Influence of chemical speciation and plant uptake on radionuclide migration*. Springer, 2015. P. 231–253.
 13. *Kumar S.S., Sivaiah M.V., Venkatesan K.A., Krishna R.M., Murthy G.S., Sasidhar P.* Removal of cesium and strontium from acid solution using a composite of zirconium molybdate and zirconium tungstate // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2003. Vol. 258. P. 321–327.
 14. *El-Naggar I.M., Zakaria E.S., Ali I.M., Khalil M., El-Shahat M.F.* Chemical studies on polyaniline titanotungstate and its uses to reduction cesium from solutions and polluted milk // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2012. Vol. 112. P. 108–117.
 15. *Shady S.A.* Selectivity of cesium from fission radionuclides using resorcinol-formaldehyde and zirconyl-molybdopyrophosphate as ion-exchangers // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 167. P. 947–952.
 16. *Khanchi A.R., Yavari R., Pourazarsa S.K.* Preparation and evaluation of composite ion-exchanger for the removal of cesium and strontium radioisotopes // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2007. Vol. 273. P. 141–145.
 17. *Kamenik J., Dulaiova H., Sebesta F., Stastna K.* Fast concentration of dissolved forms of cesium radioisotopes from large seawater samples // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2013. Vol. 296. P. 841–846.
 18. *Воронина А.В., Блинова М.О., Куляева И.О., Санин П.Ю., Семенищев В.С., Афонин Ю.Д.* Сорбция радионуклидов цезия из водных растворов на природных и модифицированных алюмосиликатах // *Радиохимия*. 2015. Т. 57. № 5. С. 446–452.
 19. *Воронина А.В., Чайкина Т.И., Никифоров А.Ф., Дриккер Б.Н., Вураско А.В., Фролова Е.И.* Сорбенты на основе технической целлюлозы для очистки радиоактивно-загрязненных вод и реабилитации природных водоемов // *Водное хозяйство России*. 2013. № 5. С. 45–53.
 20. *Воронина А.В., Семенищев В.С., Ноговицына Е.В., Бетенев Н.Д.* Исследование ферроцианидных сорбентов на основе гидратированного диоксида титана с применением физико-химических методов // *Радиохимия*. 2012. Т. 54. № 1. С. 66–70.
 21. *Remez V.P., Semenishchev V.S., Voronina A.V., Ioshin A.A.* The Sorben-Tec system for rapid dosimetric evaluation of ¹³⁷Cs in drinking water // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2017. Vol. 311. P. 135–140.
 22. Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю., Калягина М.Л. Структура и свойства селективного к цезию гранулированного неорганического катионообменника // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 965–971.
 23. *Millero F.J., Feistel R., Wright D.G., McDougall T.J.* The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale // *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 2008. Vol. 55. Iss. 1. P. 50–72.

24. *Semenishchev V.S., Ryabukhina V.G., Voronina A.V., Mashkovtsev M.A., Nikiforov A.F.* The study of selectivity of caesium sorption by a natural and surface-modified glauconite in presence of potassium and ammonium ions // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2016. Vol. 309. P. 583–588.
25. *Степанец О.В., Лигаев А.Н., Борисов А.П., Травкина А.В., Шкинев В.М., Данилова Т.В., Мирошников А.Ю., Мигунов В.И.* Геоэкологические исследования Обь-иртышского речного бассейна в пределах Ханты-мансийского автономного округа-Югра в 2006–2007 годы // *Геохимия*. 2009. № 7. С. 699–713.
26. *Воронина А.В., Ноговицына Е.В.* Некоторые особенности кинетики сорбции цезия полифункциональным ферроцианидным сорбентом // *Радиохимия*. 2015. Т. 57. № 1. С. 69–75.
27. *Sebesta F., Stefula V.* Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1990. Vol. 140. P. 15–21.
28. *Brewer K.N., Todd T.A., Wood D.J.* AMP-PAN column tests for the removal of Cs-137 from actual and simulated INEEL high-activity wastes. *Czechoslovak Journal of Physics*. 1999. Vol. 49. P. 959–964.

Для цитирования: Семенищев В.С., Титова С.М., Воронина А.В., Никифоров А.Ф., Блинова М.О. Применение композитных сорбентов на основе ферроцианида никеля для анализа радионуклидов цезия в пробах природных вод // Водное хозяйство России. 2019. № 5. С. 108-123.

Сведения об авторах:

Семенищев Владимир Сергеевич, канд. хим. наук, доцент, кафедра радиохимии и прикладной экологии, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: vovius82@mail.ru

Титова Светлана Михайловна, ассистент, кафедра редких металлов и наноматериалов, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: avotitms@mail.ru

Воронина Анна Владимировна, канд. хим. наук, доцент, заведующий кафедрой, кафедра радиохимии и прикладной экологии, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: av.voronina@mail.ru

Никифоров Александр Федорович, д-р хим. наук, профессор, кафедра радиохимии и прикладной экологии, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: alex.f.nikiforov@mail.ru

Блинова Марина Олеговна, канд. хим. наук, доцент, кафедра радиохимии и прикладной экологии, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, e-mail: m.o.blinova@urfu.ru

THE USE OF COMPOSITE SORBENTS BASED ON NICKEL FERROCYANIDE IN
DETERMINATION OF CESIUM RADIONUCLIDES IN NATURAL WATER SAMPLES

Vladimir S. Semenishchev, Svetlana M. Titova, Anna V. Voronina,
Aleksandr F. Nikiforov, Marina O. Blinova

E-mail: vovius82@mail.ru

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Abstract: The paper presents results of two inorganic sorbents for the cesium selective concentration in the scheme of ^{137}Cs radio/chemical analysis in natural water samples. Nickel/potassium ferrocyanide dispersed in a zirconium dioxide matrix obtained by the sol/gel method with subsequent drying at 100 °C (T-35 sorbent produced by AO "Termoksid"), and nickel/potassium ferrocyanide chemically deposited upon a matrix of hydrated titanium dioxide thermally treated at 400 °C (NKF-GDT sorbent developed by UrFU). We have shown that in the dynamic conditions NKF-GDT sorbent possesses significantly higher sorption properties in comparison with T-35 in spite of close to similar sorption characteristics in the static conditions. For both sorbents we have shown that the degree of cesium sorption from acidulated sea water (pH = 2) is significantly higher than from neutral or low-alkaline water (pH = 8.2). This can be explained by formation of relatively stable pseudo/radio/colloid forms of cesium at pH = 8.2 that are to be destroyed with the solution acidulation.

The authors have stated that NKF-GDT sorbent can be used for ^{137}Cs selective concentration from various types of natural water samples. The radio/chemical analysis scheme has been tested with 7.2 l water sample from the Techa River (Chelyabinsk Oblast) with addition of 0.1 mg/l of stable cesium for determination of the output with ICP-MS instrument. Total chemical output of cesium in the process of concentration was 91.7 % and specific activity of ^{137}Cs in the sample was 1.36 ± 0.21 Bq/l.

Key words: cesium, ferrocyanide, radio/chemical analysis, natural water, sea water, the Techa River, radioactive contamination.

About the authors:

Vladimir S. Semenishchev, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Ural Federal University Chair of Radio/chemistry and Applied Ecology, ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russia; e-mail: vovius82@mail.ru

Svetlana M. Titova, Assistant, Ural Federal University Chair of Rare Metals and Nano/ materials, ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russia; e-mail: avotitms@mail.ru

Anna V. Voronina, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Ural Federal University Chair of Radio/chemistry and Applied Ecology, ul. Mira, 18, Ekaterinburg, 620002, Russia; e-mail: av.voronina@mail.ru

Prof. Aleksandr F. Nikiforov, Doctor of Chemical Sciences, Ural Federal University Chair of Radio/chemistry and Applied Ecology, ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russia; e-mail: alex.f.nikiforov@mail.ru

Marina O. Blinova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Ural Federal University Chair of Radio/chemistry and Applied Ecology, ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russia; e-mail: m.o.blinova@urfu.ru

For citation: Semenishchev V.S., Titova S.M., Voronina A.V., Nikiforov A.F., Blinova M.O. *The Use of Composite Sorbents based on Nickel Ferrocyanide in Determination of Cesium Radionuclides in Natural Water Samples // Water Sector of Russia. 2019. No. 5. P. 108-123.*

REFERENCES

1. Cook M.C., Stukel M.J., Zhang W., Mercier J.-F., Cooke M.W. The determination of Fukushima-derived cesium-134 and cesium-137 in Japanese green tea samples and their

- distribution subsequent to simulated beverage preparation // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2016. Vol. 153. P. 23–30.
2. *Aoyama M.* Long-range transport of radiocaesium derived from global fallout and the Fukushima accident in the Pacific Ocean since 1953 through 2017—Part I: Source term and surface transport // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. Vol. 318. P. 1519–1542.
 3. *Breier C.F., Pike S.M., Sebesta F., Tradd K., Breier J.A., Buesseler K.O.* New applications of KNiFC-PAN resin for broad scale monitoring of radiocesium following the Fukushima Dai-ichi nuclear disaster. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2016. Vol. 307. P. 2193–2200.
 4. *Gulin S.B., Egorov V.N., Duka M.S., Sidorov I.G., Proskurnin V.Yu., Mirzoyeva N.Yu., Bey O.N., Gulina L.V.* Deep-water profiling of ^{137}Cs and ^{90}Sr in the Black Sea: a further insight into dynamics of the post-Chernobyl radioactive contamination // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2015. Vol. 304. P. 779–783.
 5. *Daraoui A., Tosch L., Gorny M., Michel R., Goroncy I., Herrmann J., Nies H., Synal H.-A., Alfimov V., Walther C.* Iodine-129, Iodine-127 and Cesium-137 in seawater from the North Sea and the Baltic Sea // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2016. Vol. 162-163. P. 289 – 299.
 6. *Mahmood Z.U.W., Yii M.O., Khalid M.A., Yusof M.A.W., Mohamed N.* Marine radioactivity of Cs-134 and Cs-137 in the Malaysian Economic Exclusive Zone after the Fukushima accident // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. Vol. 318. P. 2165–2172.
 7. *Hirose K., Aoyama M., Sugimura Y.* Plutonium and cesium isotopes in river waters in Japan // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1990. Vol. 141. P. 191–202.
 8. *Povinec P.P., Hirose K., Aoyama M.* Fukushima Accident: Radioactivity Impact on the Environment. Elsevier, 2013. 222 p.
 9. *Pike S.M., Buesseler K.O., Breier C.F., Dulaiova H., Stastna K., Sebesta F.* Extraction of cesium in seawater off Japan using AMP-PAN resin and quantification via gamma spectroscopy and inductively coupled mass spectrometry // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2013. Vol. 296. P. 369–374.
 10. *Cao L., Zheng J., Tsukada H., Pan S., Wang Z., Tagami K., Uchida S.* Simultaneous determination of radiocesium (^{135}Cs , ^{137}Cs) and plutonium (^{239}Pu , ^{240}Pu) isotopes in river suspended particles by ICP-MS/MS and SF-ICP-MS // *Talanta*. 2016. Vol. 159. P. 55–63.
 11. *Aromaa H., Helariutta K., Ikonen J., Yli-Kaila M., Koskinen L., Siitari-Kauppi M.* Analysis of ^3H , ^{36}Cl , ^{133}Ba , ^{134}Cs and ^{22}Na from synthetic granitic groundwater: an in situ through diffusion experiment at ONKALO // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. Vol. 318. P. 1161–1169.
 12. *Voronina A.V., Betenekov N.D., Semenishchev V.S., Nedobukh T.A.* Analysis of Radionuclides in Environmental Samples. In: Walther C., Gupta D.K. (Eds.). Radionuclides in the Environment. Influence of chemical speciation and plant uptake on radionuclide migration. Springer, 2015. P. 231–253.
 13. *Kumar S.S., Sivaiah M.V., Venkatesan K.A., Krishna R.M., Murthy G.S., Sasidhar P.* Removal of cesium and strontium from acid solution using a composite of zirconium molybdate and zirconium tungstate // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2003. Vol. 258. P. 321–327.
 14. *El-Naggar I.M., Zakaria E.S., Ali I.M., Khalil M., El-Shahat M.F.* Chemical studies on polyaniline titanotungstate and its uses to reduction cesium from solutions and polluted milk // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2012. Vol. 112. P. 108–117.
 15. *Shady S.A.* Selectivity of cesium from fission radionuclides using resorcinol-formaldehyde and zirconyl-molybdopyrophosphate as ion-exchangers // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 167. P. 947–952.

16. *Khanchi A.R., Yavari R., Pourazarsa S.K.* Preparation and evaluation of composite ion-exchanger for the removal of cesium and strontium radioisotopes // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2007. Vol. 273. P. 141–145.
17. *Kamenik J., Dulaiova H., Sebesta F., Stastna K.* Fast concentration of dissolved forms of cesium radioisotopes from large seawater samples // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2013. Vol. 296. P. 841–846.
18. *Voronina A.V., Blinova M.O., Kulayeva I.O., Sanin P.Y., Semenishchev V.S., Afonin Y.D.* Sorbtsiya radionuklidov tseziya iz vodnykh rastvorov na prirodnykh i modifitsirovannykh alyumosilikatakh [Sorption of cesium radionuclides from water solutions on natural and modified aluminum silicates] // *Radiokhimiya*. 2015. V. 57. No 5. Pp. 446–452.
19. *Voronina A.V., Chaykina T.I., Nikiforov A.F., Driker B.N., Vurasko A.V., Frolova Y.I.* Sorbenty na osnove tekhnicheskoy tsellulozy dlya chistki radioaktivno-zagryaznennykh vod i reabilitatsiyi prirodnykh vodoyomov [Technical cellulose-based sorbents for radioactively-polluted waters treatment and natural water bodies' rehabilitation] // *Water Sector of Russia*. 2013. No 5. Pp. 45–53.
20. *Voronina A.V., Semenishchev V.S., Nogovitsina Y.V., Betenekov N.D.* Issledovaniye ferrotsianidnykh sorbentov na osnove gidratirovannogo dioksida titana s primeneniym fiziko-khimicheskikh metodov [Studies of the ferrocyanide sorbents on the base of hydrated titanium dioxide with application of physical/chemical methods] // *Radiokhimiya*. 2012. V. 54. No 1. Pp. 66–70.
21. *Remez V.P., Semenishchev V.S., Voronina A.V., Ioshin A.A.* The Sorben-Tec system for rapid dosimetric evaluation of ¹³⁷Cs in drinking water // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2017. Vol. 311. P. 135–140.
22. *Sharygin L.M., Muromskiy A.Y., Kalyagina M.L.* Struktura i svoystva selektivnogo k tseziyu granulirovannogo neotganicheskogo kationoobmennika [The structure and properties of a granulated inorganic cation-exchanger selective to cesium] // *Sorbtsionniye i khromatograficheskiye protsessy*. 2006. V. 6. No 6. pp. 965–971.
23. *Millero F.J., Feistel R., Wright D.G., McDougall T.J.* The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale // *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 2008. Vol. 55. Iss. 1. P. 50–72.
24. *Semenishchev V.S., Ryabukhina V.G., Voronina A.V., Mashkovtsev M.A., Nikiforov A.F.* The study of selectivity of cesium sorption by a natural and surface-modified glauconite in presence of potassium and ammonium ions // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2016. Vol. 309. P. 583–588.
25. *Stepanets O.V., Ligayev A.N., Borisov A.P., Travkina A.V., Shkinev V.M., Danilova T.V., Miroshnikov A.Y., Migunov V.I.* Geoekologicheskkiye issledovaniya Ob-irtyshskogo rechnogo basseyna v predelakh Khanty-mansiyskogo avtonomnogo okruga-Yugra v 2006-2007 gody [Geo/ecological researches of the Ob-Irtysh river basin within the boundaries of the Khanty-Mansy Autonomous District-Yugra in 2006-2007] // *Geokhimiya*. 2009. No 7. Pp. 699–713.
26. *Voronina A.V., Nogovitsina Y.V.* Nekotoriye osobennosti kinetiki sorbtsiyi tseziya polifuntsionalnym ferrotsianidnym sorbentom [Some special features of the cesium sorption kinetics with poly/fictional ferrocyanide sorbent] // *Radiokhimiya*. 2015. V. 57. No 1. Pp. 69–75.
27. *Sebesta F., Stefula V.* Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1990. Vol. 140. P. 15–21.
28. *Brewer K.N., Todd T.A., Wood D.J.* AMP-PAN column tests for the removal of Cs-137 from actual and simulated INEEL high-activity wastes. *Czechoslovak Journal of Physics*. 1999. Vol. 49. P. 959–964.