

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ^{90}Sr В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ВОДАХ КОНТРОЛЬНО-НАБЛЮДАТЕЛЬНЫХ СКВАЖИН ПУНКТОВ ДОЛГОВРЕМЕННОГО ХРАНЕНИЯ И ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2023 г. А. В. Воронина*, Н. В. Белоконова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

*e-mail: av.voronina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2023, после доработки 28.04.2023, принята к публикации 03.05.2023

Определены оптимальные условия концентрирования ^{90}Sr из проб природных вод карбонатсодержащим гидроксидом циркония марки Т-3К. Разработан метод определения ^{90}Sr в природных водах с концентрированием стронция сорбентом Т-3К с низким пределом обнаружения: из проб воды объемом 1 л – 0.03 Бк/л, объемом 2 л – 0.02 Бк/л. Метод апробирован при проведении мониторинга ^{90}Sr в природных водоемах на территории Свердловской и Челябинской областей и в пробах вод контрольно-наблюдательных скважин на территории пункта долговременного хранения радиоактивных отходов. Показано, что разработанный метод может применяться без постоянного контроля выхода стронция в концентрат для природных вод с концентрацией кальция ≤ 76 мг/л и общей жесткостью ≤ 5.2 ммоль/л, а с учетом установленного выхода из проб воды объемом 1 л – $91 \pm 1\%$, объемом 2 л – $81 \pm 2\%$, что упрощает и ускоряет анализ. При более высокой жесткости природных вод для определения выхода стронция в концентрат могут быть использованы зависимости выхода стронция от концентрации кальция или жесткости воды, приведенные в статье.

Ключевые слова: природные воды, захоронение радиоактивных отходов, радиоэкологический мониторинг, радиохимический анализ, стронций-90, карбонатсодержащий гидроксид циркония, сорбция.

DOI: 10.31857/S0033831123040093, EDN: IMMPOV

Искусственные радионуклиды продолжают поступать в объекты гидросферы несмотря на меры борьбы с загрязнениями, что приводит к загрязнению поверхностных и грунтовых вод [1]. Основными источниками загрязнения природных водоемов искусственными радионуклидами являются испытания ядерного оружия [2, 3], штатная деятельность и аварии на предприятиях ядерного топливного цикла [4, 5]. Ведущую роль в загрязнении природных вод играют долгоживущие изотопы ^{137}Cs и ^{90}Sr . ^{90}Sr является одним из радиотоксичных радионуклидов, обладая не только длительным периодом полураспада, но и высоким сродством к костной ткани и высокой энергией β -излучения дочернего радиону-

клида ^{90}Y , что вызывает необходимость контроля за его поступлением в природные воды.

Особую актуальность проблема мониторинга искусственных радионуклидов в поверхностных и подземных водах приобретает в местах расположения предприятий ядерного топливного цикла, хранения и захоронения радиоактивных отходов. Для контроля санитарно-защитных зон радиационно-опасных предприятий необходима разработка высокочувствительных и экспрессных методов определения ^{90}Sr . Минимально определяемая активность (МОА) ^{90}Sr в водных объектах окружающей среды (в поверхностных водах и водах контрольно-наблюдательных скважин) должна составлять 0.02 Бк/л. Существующие методы анализа не обеспечивают

решение этой задачи из-за влияния на определение ^{90}Sr матричного состава пробы. Повышение чувствительности методов определения ^{90}Sr является сложной задачей из-за интенсивных матричных помех, связанных с содержанием в природных водах макроколичеств щелочноземельных элементов. Методы определения радионуклидов с низким пределом обнаружения требуют включения в схему анализа стадий концентрирования радионуклидов из проб воды с последующим селективным выделением анализируемого вещества. Основным конкурирующим катионом, влияющим на сорбцию ^{90}Sr на стадиях концентрирования и селективного выделения, является кальций. Концентрация кальция в природных водах колеблется в пределах 1–100 мг/л в поверхностных водах, до 10–250 мг/л в подземных водах и до 600 мг/л в соленых озерах и морских водах [6–13].

Тагакаи с соавторами [14] предложили использовать масс-спектрометрию для прямого определения ^{90}Sr в пробах вод. Однако предел обнаружения стронция методом масс-спектрометрии составляет 2.3 Бк/л, тогда как методы, основанные на измерении радиоактивности, обычно имеют предел обнаружения менее 0.5 Бк/л. Из пробы объемом 1 л, даже из морской воды, стронций может быть извлечен напрямую с относительно удовлетворительным выходом (более 50%). В случае низкой активности ^{90}Sr в природной воде такой низкий химический выход может привести к значительной неопределенности результатов. Хоу и Роос [15] провели критическое сравнение радиометрических и масс-спектрометрических методов определения радионуклидов в различных пробах и показали, что радиометрические методы требуют много времени и труда, предварительного химического разделения и концентрирования радионуклидов во избежание помех от других радионуклидов и проблем с самопоглощением излучения ^{90}Sr из-за присутствия в образце кальция или стабильного стронция. Тем не менее, радиометрические методы по-прежнему остаются наиболее важными для рутинного анализа проб природных вод.

Используемые методы определения ^{90}Sr предполагают стадии концентрирования ^{90}Sr или ^{90}Y из пробы воды с последующим селективным разделением, подготовкой источника для измерения и измерением. Концентрирование радионуклидов

проводят методами упаривания, осаждения или соосаждения, ионообменной хроматографии, тогда как для селективного разделения ^{90}Y или ^{90}Sr используют в основном экстракционную хроматографию. Исходные пробы вод или счетные образцы для измерения выдерживают до равновесия в генетически связанной паре ^{90}Sr – ^{90}Y . Минимально определяемая активность в предлагаемых методах варьирует от 0.15 до 0.3 Бк/л. Большое количество стадий обуславливает низкий выход и высокую погрешность определения ^{90}Sr .

Ряд методов основан на селективном выделении и измерении ^{90}Y . В методике измерений объемной активности ^{90}Sr в пробах природных вод (пресных и минерализованных), разработанной ВИМС, проводят концентрирование радионуклида из проб объемом 1 л путем осаждения гидроксидов с последующим растворением осадка в 7 М HNO_3 , хроматографическим отделением иттрия на анионите АВ-17-8 и десорбцией 7 М HNO_3 , осаждением оксалата иттрия и радиометрированием счетного образца. Минимально определяемая активность в методе составляет 0.3 Бк/л с погрешностью определения 30% [16].

В работе [17] концентрирование ^{90}Y из проб морской воды объемом до 40 л проводят соосаждением с гидроксидами или фторидами, выделение – методом экстракционной хроматографии (смола DGA, N), измерение – на газовом пропорциональном счетчике. Минимально определяемая активность составляет 0.15 Бк/л, погрешность определения активности не указана.

В радиоаналитических методах для селективного выделения ^{90}Sr используют сорбенты на основе ди-*трет*-бутилдициклогексано-18-краун-6 (ДТБД-ЦГ18К6) на различных носителях, в частности смоле SR [18–21]. Кальций, как химический аналог стронция, не обладает сродством к смоле SR, однако если количество сорбированного на 2 мл колонке кальция превышает 300 мг, извлечение стронция ухудшается. К снижению выхода на смоле SR приводит и высокое содержание (>8 мг) стабильного стронция в пробе. Конкурирующее влияние при сорбции может оказывать барий, обладающий сродством к смоле SR в растворе 1–5 М HNO_3 .

Так, в методе [22] концентрирование ^{90}Sr проводят из проб питьевой, минеральной и грунтовой

воды с низким содержанием солей и растворенной органики объемом 0.5–1 л (при большем объеме пробы необходимо упарить) на катионообменной смоле С8-В500-М-Н или соосаждением стронция с фосфатом кальция. Для проб грунтовых и сточных вод проводят окисление и соосаждение стронция с фосфатом кальция, выделение стронция на смоле SR. В качестве методов измерения используют радиометрию или спектрометрию. В методике не указана МОА, погрешность определения составляет 8%.

Граhek и др. [23] изучали влияние матрицы на химический выход стронция на смоле SR. Увеличение концентрации Sr, Ca и Na приводит к снижению выхода стронция на смоле SR. В присутствии 1 г Ca и 1 г Na они получили выход Sr 85% (5 мг носителя Sr); дальнейшее увеличение содержания Sr и других элементов снизило выход Sr ниже 50%. Однако выход можно увеличить до 75%, если отделить Na и часть Ca от Sr на анионообменной колонке со спиртовым раствором азотной кислоты и окончательным отделением Ca от Sr на колонке со смолой Sr.

В работе [19] описан метод выделения радионуклидов стронция из объектов окружающей среды, основанный на селективном извлечении стронция раствором дициклогексано-18-краун-6 в тетрагидроэтане из раствора азотной кислоты. В качестве носителя используют высокопористую матрицу из сополимера стирола и дивинилбензола. Метод включает выщелачивание образца, прокаленного при 500–600°C, азотной кислотой с окончательной регулировкой до 1.5–2.0 М HNO₃; элюирование азотнокислого экстракта через экстракционную хроматографическую колонку; промывку колонки 1.5–2.0 М HNO₃; десорбцию стронция горячей водой; осаждение карбоната стронция и измерение β-активности осадка. Химический выход указан только из азотнокислого экстракта образца и для стадии хроматографического разделения и составляет >95%.

В качестве аналогов сорбента SR Resin производства компании TrisKem International для определения радионуклидов стронция в жидких радиоактивных отходах и радиоактивно загрязненных природных объектах в работе [20] предложены образцы импрегнированных сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6 и гидрофобизированного силикагеля, стирол-дивинилбензольных носителей различных

марок. Максимально достигаемый коэффициент распределения ⁹⁰Sr 158 см³/г получен для сорбента на основе ДТБДЦГ18К6 и 1-октанола в растворе 7 моль/дм³ HNO₃. Коэффициенты распределения остаются невысокими, и статическая емкость синтезированных сорбентов по стронцию в азотнокислых растворах тоже невысока. В работе нет данных об обеспечиваемом выходе стронция в концентрат при использовании разработанных сорбентов в методах радиохимического определения ⁹⁰Sr.

Епимахов с соавторами [24] предложил метод комплексного радиохимического анализа, в котором концентрирование ⁹⁰Sr проводят сильнокислотным катионитом КУ-2 с последующим элюированием ⁹⁰Sr–⁹⁰Y 2 моль/л HNO₃, очисткой от железа осаждением и переосаждением гидроксидов с NH₄OH, вводом в раствор носителя Y³⁺, выдержкой раствора для накопления ⁹⁰Y 12–14 сут, последующим выделением ⁹⁰Y путем осаждения Y₂(C₂O₄)₃, прокаливанием осадка и получением Y₂O₃. Химический выход Sr по методике составляет 80 ± 5%, Y – 97.0 ± 2.5%. Активность счетного образца определяют на малофоновом радиометре типа УМФ-2000. Метод обеспечивает достаточно высокий выход стронция и иттрия в образец, но является многоступенчатым и трудозатратным.

Коха и др. [25] сообщили, что использование колонки объемом 1 мл, заполненной смолой SuperLig®620, позволяет выделить Sr со 100%-ным выходом из 1–2 л пробы при скорости потока до 10 мл/мин. Предел обнаружения 0.3 Бк/л был достигнут только для пробы объемом 100 мл при использовании TriCarb 3180 со временем счета 60 мин. При использовании Quantulus GCT с коррекцией GCT (высокая GCT) предел обнаружения составляет 0.15 Бк/л. Все результаты удовлетворительны с относительной погрешностью менее 8%.

Бежин и др. [26] изучали предварительное концентрирование ⁹⁰Sr с использованием различных типов неорганических сорбентов из морской воды для аналитических целей.

Сложность анализа природных вод на ⁹⁰Sr вследствие присутствия высоких концентраций макрокомпонентов обуславливает интерес к поиску методов более селективного концентрирования стронция, позволяющих снизить влияние макрокомпонентов и уменьшить их выход в образец для

радиометрирования до приемлемых величин. Для снижения МОА необходимо уменьшение количества стадий и увеличение выхода ^{90}Sr в счетный образец. Интерес в качестве сорбента для разработки метода определения ^{90}Sr в природных водах представляет сорбент Т-3К производства АО «Неорганические сорбенты», г. Заречный. В работе [27] исследованы физико-химические и сорбционные свойства сорбента Т-3К, показавшие перспективность его использования в качестве сорбента для концентрирования ^{90}Sr из природных вод различного состава.

В настоящей работе предложен и апробирован метод определения ^{90}Sr в природных водах с пределом обнаружения 0.02 Бк/л, основанный на концентрировании ^{90}Sr сорбентом Т-3К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбент Т-3К по химическому составу является карбонатсодержащим гидроксидом циркония сферической грануляции с гранулометрическим составом 0.4–1.0 мм. Для разработки метода определения ^{90}Sr в природных водах и водах контрольно-наблюдательных скважин пунктов долговременного хранения и захоронения радиоактивных отходов исследовали рабочую область рН, закономерности концентрирования стронция в динамических условиях, влияние на выход стронция в концентрат содержания кальция и магния в природных водах, а также оценивали сорбцию радионуклидов, оказывающих влияние на определение ^{90}Sr .

Зависимость сорбции стронция от рН раствора исследовали из предварительно отстоянной, отфильтрованной водопроводной воды с концентрацией стронция 1 мг/л, меченной радионуклидом ^{90}Sr с удельной активностью 10^4 Бк/л. Концентрацию стронция устанавливали добавлением раствора SrCl_2 , значение рН – добавлением растворов HCl или NaOH . Соотношение объема раствора и массы сорбента составляло 50 мг/30 мл. Время контакта растворов с сорбентом – 1 неделя. Измерение проб в условиях равновесия ^{90}Sr – ^{90}Y проводили на полупроводниковом альфа-бета-радиометре УМФ-2000 (производство Доза, Россия).

Селективность сорбции ^{90}Sr из природных вод сорбентом Т-3К исследовали в присутствии радио-

нуклида ^{137}Cs . Сорбцию проводили из слабоминерализованной воды с концентрацией цезия 0.01 мг/л и удельной активностью 2×10^4 Бк/л. Концентрацию цезия задавали раствором CsCl . Измерение проб проводили на УМФ-2000.

Для выбора оптимальных условий концентрирования ^{90}Sr из проб природных вод сорбцию стронция в динамике проводили многократно из проб слабоминерализованной воды объемом 0.5, 1, 2 и 5 л без коррекции рН в режиме однократного концентрирования, для проб объемом 0.5 л – дополнительно двукратного концентрирования. Естественное значение рН воды в разных экспериментах изменялось в интервале рН 7.0–8.3. Концентрации щелочных и щелочноземельных металлов, определенные в пробах воды методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, изменялись в диапазонах (мг/л): Na 3.96–23.4, K 1.2–1.4, Ca 14.3–33.04, Mg 7.2–12.9, Ba 0.01–0.03, Sr 0.09–0.13. Через колонку, загруженную сорбентом, пропускали предварительно отстоянную, отфильтрованную и меченную радионуклидом ^{90}Sr водопроводную воду, проводя сорбционное концентрирование и определяя выход ^{90}Sr в концентрат на стадии сорбции. В отдельном эксперименте фильтрат пропускали через сорбент повторно, проводя двойное концентрирование. Исследовали влияние на выход стронция в концентрат массы сорбента, скорости пропускания раствора. Измерения проводили на полупроводниковом альфа-бета-радиометре УМФ-2000.

Выход на стадии сорбции рассчитывали по формуле (1):

$$B_1 = \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{р}}}{I_{\text{исх}} - I_{\text{ф}}}, \quad (1)$$

где B_1 – выход на стадии сорбции, $I_{\text{исх}}$ – исходная скорость счета раствора, $I_{\text{р}}$ – скорость счета фильтрата, $I_{\text{ф}}$ – скорость счета фона.

Десорбцию стронция исследовали в статическом и динамическом режиме растворами 0.1 и 1 М HCl . Для реализации десорбции в статическом режиме сорбент выгружали из колонки и приводили в контакт с десорбирующим раствором, исследуя зависимость степени десорбции от времени контакта растворов с сорбентом Т-3К. В динамическом режиме исследовали зависимости степени десорбции от количества десорбирующего раствора и скорости пропускания раствора через колонку. Для этого

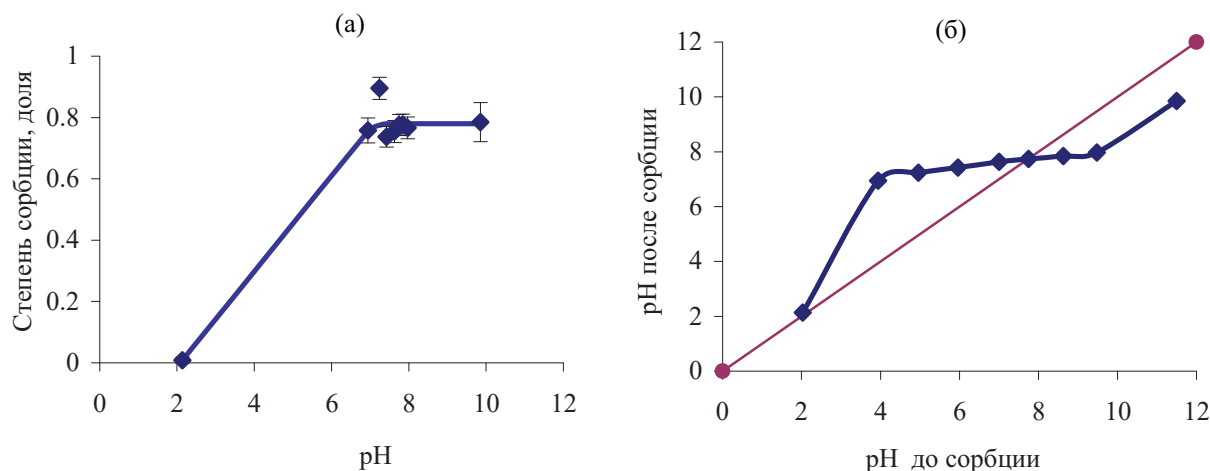


Рис. 1. Влияние pH раствора на сорбцию стронция сорбентом Т-3К: зависимость степени сорбции от pH раствора (а), зависимость значения pH после сорбции от исходного значения pH (б).

после стадии сорбции ^{90}Sr сорбентом Т-3К через колонку пропускали десорбирующий раствор, отбирая его для анализа. Для определения требуемого объема десорбирующего раствора в ряде экспериментов раствор отбирали фракциями по 2 мл.

Расчет степени десорбции проводили по формуле (2):

$$D_j = \frac{I_j V_j}{I_\Sigma}, \quad (2)$$

где V_j – объем десорбирующего раствора; I_j – скорость счета пробы, отобранной для измерения, I_Σ – суммарная скорость счета сорбента.

Накопленную суммарную скорость счета сорбента Т-3К рассчитывали по формуле (3):

$$I_\Sigma = B_1 I_{\text{исх}}, \quad (3)$$

где V – объем раствора, из которого проводили сорбцию; $I_{\text{исх}}$ – исходная скорость счета раствора; B_1 – выход стронция на стадии сорбции.

Выход на стадии десорбции рассчитывали по формуле (4):

$$B_2 = \Sigma D_j. \quad (4)$$

Общий выход стронция по методике рассчитывали по формуле (5):

$$B_{\text{общ}} = B_1 B_2. \quad (5)$$

По полученным результатам была предложена методика определения ^{90}Sr в пробах природных вод и вод контрольно-наблюдательных скважин пунктов хранения и захоронения радиоактивных

отходов, проведена оценка минимально определяемой активности ^{90}Sr в пробе и времени измерения счетного образца с учетом требуемой погрешности определения активности ^{90}Sr в пробе.

Метод был апробирован при проведении мониторинга ^{90}Sr в природных водах на территории Свердловской и Челябинской областей и водах контрольно-наблюдательных скважин на территории пункта хранения радиоактивных отходов Свердловского отделения филиала «Уральский территориальный округ» ФГУП «Федеральный экологический оператор».

По результатам мониторинга проб природных вод определяли зависимость выхода стронция в концентрат от общей жесткости и концентрации кальция в пробе. Концентрации химических элементов в пробах природных вод до и после фильтрации через сорбент измеряли на масс-спектрометре NexION 350X (Perkin Elmer, США), используя для обработки результатов программу TotalQuant. Так как при проведении мониторинга не было найдено природных вод с концентрацией кальция >76 мг/л и общей жесткостью >5.2 , то для расширения диапазона жесткости исследуемых вод проводили анализ модельных растворов с разным содержанием кальция, магния и общей жесткости. Для получения модельного раствора в пробы водопроводной воды вносили CaCl_2 и MgCl_2 при массовом соотношении $\text{Ca/Mg} = 2.5$. Массовое соотношение Ca/Mg выбирали усредненное по результатам исследования 23 проб природных вод.

Таблица 1. Выход стронция в концентрат на стадии сорбции

Масса сорбента, г	Объем пробы, л	Скорость фильтрации, л/ч	Одинарное концентрирование		Двойное концентрирование	
			B_1 , %	K_d , мл/г	B_1 , %	K_d , мл/г
1	0.5	0.25	86.0	3.9×10^3	96.0	1.2×10^4
1	0.5	0.25	90.0	4.7×10^3	—	—
2	1	0.5	85.1	2.9×10^3	—	—
3	1	0.5	90.2	3.1×10^3	—	—
3	1	0.5	92.1	3.8×10^3	—	—
3	1	0.5	90.8	3.2×10^3	—	—
3	1	0.5	91.0	3.3×10^3	—	—
3	2	0.5	81.3	2.9×10^3	—	—
3	2	0.5	78.1	2.4×10^3	—	—
8	5	0.5	94.5	1.0×10^4	—	—
8	5	0.5	97.0	2.0×10^4	—	—

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость сорбции стронция сорбентом Т-3К от pH раствора

На рис. 1 представлена зависимость сорбции стронция сорбентом Т-3К от pH раствора и зависимость значения pH после сорбции от исходного значения pH водной пробы. Сорбент Т-3К эффективно поглощает стронций из водных проб с pH 5–10. Сорбент обладает буферной способностью, что приводит при сорбции стронция к сдвигу pH водной пробы с 4–10 до 7–8. Максимальное извлечение стронция достигается при исходном значении pH пробы воды 5–10. Достижимый коэффициент распределения стронция составляет $(2.08 \pm 0.04) \times 10^3$ мл/г. Такой рабочий интервал pH сорбента Т-3К является оптимальным при сорбции стронция из природных вод.

Оценка влияния мешающих определению ^{90}Sr макрокомпонентов природных вод и радионуклидных примесей

Мешающее влияние при концентрировании стронция могут оказывать макрокомпоненты природных вод, а при радиометрии ^{90}Sr – бета-излучатели, присутствующие в концентрате для измерения.

Сорбент Т-3К селективно концентрирует стронций в присутствии щелочных и щелочноземельных

металлов. Коэффициенты разделения при сорбции стронция из слабоминерализованной воды (концентрации $C_{\text{Ca}} = 14.3$ и $C_{\text{Mg}} = 7.2$ мг/л) составили для пар ионов Sr/Mg 12.8, Sr/Ca 8.9, Sr/K 227.6 [27]. При сорбции из морской воды Средиземного моря (концентрации $C_{\text{Ca}} = 158$ и $C_{\text{Mg}} = 646$ мг/л) показано, что калий, магний и барий не сорбируются Т-3К, а коэффициент разделения Sr/Ca составляет 2.6 [27]. При сорбции в динамике из родниковой воды (концентрации $C_{\text{Ca}} = 13.96$ и $C_{\text{Mg}} = 16.37$ мг/л) коэффициенты разделения Sr/Mg 74.0, Sr/Ca 51.2 [28]. Установленный ряд сродства сорбента Т-3К может быть записан как $\text{Sr} > \text{Ba}, \text{Ca} \gg \text{Mg} \gg \text{K}$ и соответствует обратному ряду произведения растворимости карбонатов. Карбонаты натрия и калия хорошо растворимы. Произведения растворимости для карбонатов щелочноземельных металлов составляют: MgCO_3 7.9×10^{-6} , CaCO_3 4.4×10^{-9} , SrCO_3 5.3×10^{-10} , BaCO_3 4.9×10^{-9} [29].

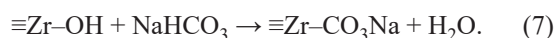
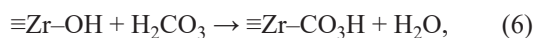
Долгоживущим радионуклидом, присутствующим в пробах природных вод, является ^{137}Cs . В случае сорбции ^{137}Cs сорбентом Т-3К ^{137}Cs будет попадать в образец для измерения и вносить погрешность в определение ^{90}Sr при β -радиометрии проб. Карбонат цезия хорошо растворим в воде; учитывая химизм сорбции, характерный для сорбента Т-3К, цезий не должен сорбироваться.

Экспериментальная проверка сорбции ^{137}Cs из слабоминерализованной воды в статике сорбентом Т-3К показала, что степень извлечения цезия сорбентом Т-3К сопоставима с погрешностью ее опре-

Таблица 2. Выход ^{90}Sr на стадии десорбции

Условия десорбции	Концентрация HCl , моль/л	Выход ^{90}Sr (B_2) на стадии десорбции, доля				Примечание
		1 ч	2 ч	3 ч	24 ч	
Статика	1	0.41	0.65	0.77	1.1 ± 0.1	Через 24 ч помутнение раствора
Динамика	0.1			0.02		
	1			0.96 ± 0.10		Оценка воспроизводимости десорбции в одинаковых условиях
	1			1.05 ± 0.20		
	1			1.2 ± 0.2		

деления: $S = 0.13 \pm 0.10$. Сорбент Т-3К получают путем модифицирования гидратированного диоксида циркония марки Т-3. Сорбент Т-3 имеет функциональные ОН-группы и обладает слабой специфичностью к цезию: коэффициент распределения цезия составляет 30 мл/г, статическая обменная емкость – 0.5 мг/г. Для получения сорбента Т-3К сорбент Т-3 обрабатывают гидрокарбонатом натрия с целью придания сорбенту специфичности к стронцию. Процесс модифицирования может быть описан уравнениями (6) и (7):



Модифицирование приводит к замещению ОН-групп группами $-\text{CO}_3\text{H}$ и $-\text{CO}_3\text{Na}$ согласно уравнениям (6) и (7) и исчезновению у сорбента Т-3К способности сорбировать цезий:

Определение выхода ^{90}Sr в концентрат на стадии сорбции

В табл. 1 приведены значения выхода ^{90}Sr в концентрат на стадии сорбции в зависимости от массы сорбента Т-3К в колонке, объема пробы и скорости пропускания раствора.

Полученные результаты показывают, что сорбент Т-3К массой 3 г в динамических условиях при однократном концентрировании обеспечивает выход стронция в концентрат на стадии сорбции из проб воды объемом 1 л $91 \pm 1\%$, из 2 л – $81 \pm 2\%$, массой 8 г из пробы объемом 5 л – $96 \pm 2\%$ при доверительной вероятности 0.95. В случае двойного концентрирования выход стронция составил $96 \pm 2\%$. Двойное концентрирование обеспечивает несколько более высокий химический выход стронция, чем однократное концентрирование. Однако

последний вариант предпочтительнее из-за меньших затрат времени.

Достижимый при концентрировании из проб воды объемом 1 л в динамических условиях коэффициент распределения стронция составляет 3.4×10^3 мл/г. Полученное значение коэффициента распределения сопоставимо с определенным по изотерме сорбции стронция из слабоминерализованной воды $(1.3 \pm 0.1) \times 10^3$ мл/г в работе [27], что свидетельствует о близости сорбции в динамике к равновесной. В условиях равновесия реализуемая емкость сорбента на фоне естественного содержания макрокомпонентов в слабоминерализованной воде составляет 30.4 ± 0.5 мг/г.

Исследование десорбции ^{90}Sr

Ранее в работе [27] при исследовании десорбции ^{90}Sr из сорбента Т-3К растворами HCl и HNO_3 различной концентрации в статике нами было показано, что наиболее подходящей кислотой для десорбции стронция является 1 М HCl . Использование для десорбции растворов HNO_3 уже через 1 ч контакта с сорбентом приводит к помутнению раствора, связанному с разрушением сорбента, и коррозии кюветы. Оказались непригодными для десорбции ^{90}Sr и растворы HCl с концентрацией >1 М. Так, при десорбции ^{90}Sr раствором 2 М HCl происходит вымывание 23% циркония, содержащегося в сорбенте Т-3К. Для условий анализа неприемлемыми являются коррозия кюветы для измерения и разрушение сорбента, что учтено при выборе условий десорбции.

В условиях статике и динамики исследовали десорбцию растворами 0.1 и 1 М HCl . Результаты исследования представлены в табл. 2.

Использование раствора 0.1 М HCl не позволяет десорбировать ^{90}Sr вследствие прочности связи

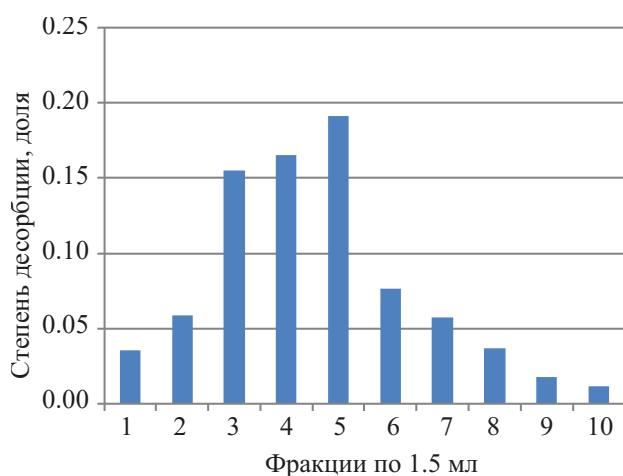
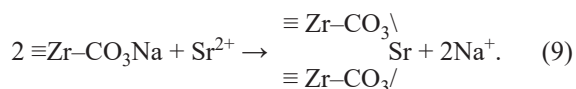
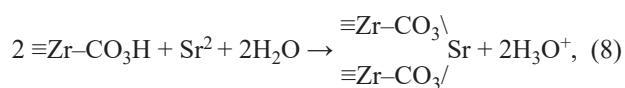


Рис. 2. Распределение ^{90}Sr по фракциям HCl при десорбции.

стронция с карбонатными группами. При сорбции стронция сорбентом Т-3К происходит образование труднорастворимого карбоната стронция на поверхности гидратированного диоксида циркония (уравнения (8) и (9)):



Для десорбции стронция необходимо разрушить карбонат стронция, но при этом сохранить целостность матрицы гидроксида циркония. Поэтому для десорбции не рекомендовано время контакта с 1 М HCl более 24 ч, так как через 24 ч наблюдается помутнение раствора вследствие разрушения сорбента. В статике количественная десорбция возможна только за время, близкое к 24 ч контакта. Использование для десорбции ^{90}Sr 1 М HCl в динамике позволяет провести 100%-ную десорбцию стронция.

На рис. 2 представлено распределение ^{90}Sr по фракциям HCl при десорбции. Для 100%-ной десорбции ^{90}Sr достаточно пропустить через колонку 5 колоночных объемов 1 М HCl .

С учетом результатов стадий сорбции и десорбции были выбраны оптимальные условия для концентрирования ^{90}Sr сорбентом Т-3К и разработан метод определения ^{90}Sr в природных водах. Элюат HCl после десорбции ^{90}Sr упаривали на кювете ди-

аметром 4 см в сушильном шкафу. Радиометрирование концентрата ^{90}Sr проводили в условиях равновесия с ^{90}Y через 14 сут на низкофоновом полупроводниковом альфа-бета-радиометре УМФ-2000. Разработанный метод обеспечивает выход стронция из проб воды объемом 1 л $91 \pm 1\%$, 2 л – $81 \pm 2\%$.

Оценка минимально определяемой активности ^{90}Sr в пробах природных вод по разработанному методу

Предварительную оценку минимально определяемой активности ^{90}Sr в природных водах по разработанной методике проводили расчетным методом с учетом скорости счета фона, толщины источника для измерения, коэффициента регистрации ^{90}Sr (в равновесии с ^{90}Y) для УМФ-2000, значения экспериментально полученного выхода.

Минимально определяемую активность в образце $A_{\min}$ для измерения рассчитывали по формулам (10)–(11) как предел обнаружения в соответствии с [30]:

$$A_{\min} = \frac{A_{\min, \text{изм}}}{B}, \quad (10)$$

где $A_{\min, \text{изм}}$ – минимально определяемая активность в образце для измерения, Бк; B – выход стронция в образец для измерения;

$$A_{\min, \text{изм}} = \frac{I_{\min} - I_{\phi}}{K_p}, \quad (11)$$

где $I_{\min}$ и I_{ϕ} – минимально определяемая скорость счета и скорость счета фона соответственно, имп/с; K_p – коэффициент регистрации, имп/(с·Бк).

Минимально определяемую скорость счета для УМФ-2000 рассчитывали по формуле (12):

$$I_{\min} = I_{\phi} + \frac{u(P) \cdot \sigma_{\phi}}{\sqrt{n}}, \quad (12)$$

где n – число параллельных определений (в нашем случае приняли равным 1), σ_{ϕ} – среднее квадратичное отклонение скорости счета фона, которое рассчитали по Пуассону, для времени измерения 10000 с в соответствии с монографией [31], $u(P) = 3$ в соответствии с монографией [30]. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Таблица 3. Минимально определяемая активность ^{90}Sr в пробе в зависимости от объема пробы

Параметр	Объем пробы	
	1 л	2 л
$I_{\text{ф}}$, имп/с	0.0449	
I_{min} , имп/с	0.051	
$K_{\text{р}}$, имп/(с·Бк)	0.142	
$A_{\text{min,изм}}$, Бк	0.0445	
Выход, B	0.91	0.81
A_{min} , Бк	0.0491	0.0553
Минимально определяемая удельная активность в пробе (в условиях равновесия ^{90}Sr – ^{90}Y) $A_{\text{min,уд}}$, Бк/л	0.0491	0.0277
МОА ^{90}Sr в пробе, Бк/л	0.025	0.013

Для расчета использовали значение $K_{\text{р}}$, минимально достижимое для проб с толщиной 0.06 г/см² и площадью 4 см².

Выбор времени измерения счетных образцов

Необходимое время измерения пробы в условиях равновесия ^{90}Sr – ^{90}Y выбирали с учетом требуемой погрешности определения активности ^{90}Sr в пробе. Погрешность определения активности ^{90}Sr будет зависеть от удельной активности, коэффициента регистрации, выхода стронция, объема пробы и времени измерения. Предполагаемую относительную погрешность определения удельной активности можно рассчитать по формуле (13):

$$\delta = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{1}{I \cdot t}} = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{1}{A_{\text{уд}} \cdot K_{\text{р}} \cdot B \cdot V \cdot t}}, \quad (13)$$

где $A_{\text{уд}}$ – удельная активность в пробе, Бк/л; $K_{\text{р}}$ – коэффициент регистрации, имп/(с·Бк); B – выход в образец для измерения по методике; V – объем пробы, л; t – время измерения, с. На рис. 3 приведены графики соотношения объема пробы и времени измерения для разных значений $A_{\text{уд}}$ и заданных величин относительных погрешностей δ для выхода по схе-

ме анализа из проб воды объемом 1 и 2 л с выходом ^{90}Sr 0.91 и 0.81. Значения $A_{\text{уд}}$ выбирали на уровне $A_{\text{min,уд}}$ в условиях равновесия ^{90}Sr – ^{90}Y и $10A_{\text{min,уд}}$.

Метод определения ^{90}Sr с выходом по методике $91 \pm 1\%$ позволяет определять активности ^{90}Sr (в равновесии с ^{90}Y) в природных водах на уровне 0.05 Бк/л, время измерения концентрата на УМФ-2000 с погрешностью определения $\delta = 20\%$ составляет 15000 с, на уровне 0.5 Бк/л с погрешностью $\delta = 20\%$ – 1500 с, с погрешностью $\delta = 10\%$ – 6000 с. Из 2 л с выходом по методике $81 \pm 2\%$ метод позволяет определять активности ^{90}Sr – ^{90}Y в природных водах на уровне 0.03 Бк/л, время измерения концентрата на УМФ-2000 с погрешностью определения $\delta = 20\%$ составляет 15000 с, на уровне 0.5 Бк/л с погрешностью $\delta = 20\%$ – 900 с.

Апробация метода определения ^{90}Sr на пробах природных вод

По разработанному методу анализировали пробы природных вод с разными уровнями удельной активности. Для этого пробы воды, отобранные из р. Теча и Нижне-Исетского пруда (г. Екатеринбург), пропускали через сорбент Т-3К, десорбировали

Таблица 4. Характеристики результата определения активности пробы

Название пробы	Объем пробы, л	Объем элюата для счетного образца, м	Толщина источника δ , г/см ²	Коэффициент регистрации $K_{\text{р}}$, имп/(с·Бк)	Активность ^{90}Sr (в равновесии с ^{90}Y), Бк/л	Погрешность определения, %
Нижне-Исетский пруд	2	1.5	0.002	0.300	0.41	32
		15	0.017	0.225	0.16	13
Теча в районе автотрассы	1	1.5	0.002	0.299	52.1	7
		15	0.022	0.207	50.6	2

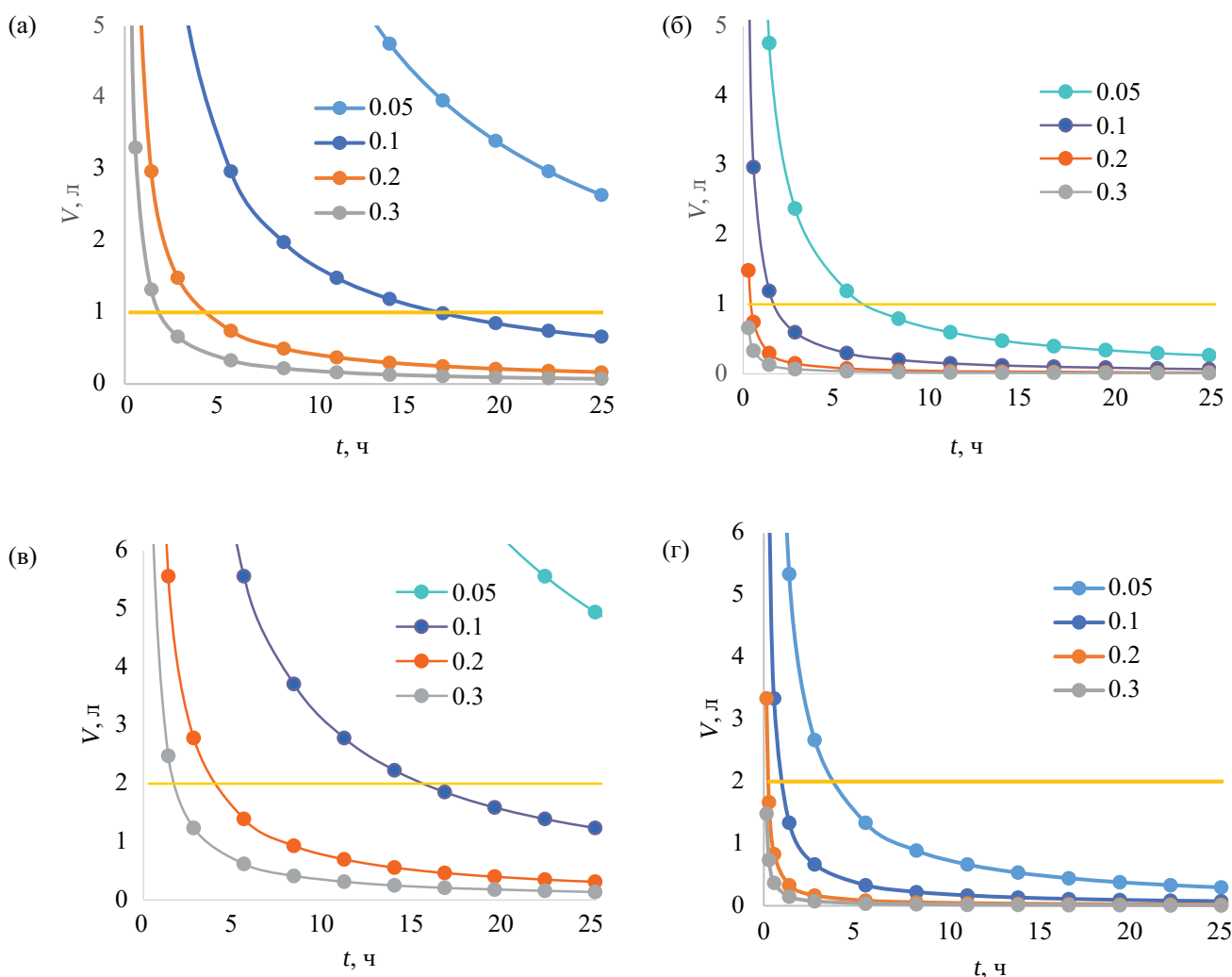


Рис. 3. Зависимости относительной погрешности определения удельной активности концентрата при разном соотношении объемов пробы и времени измерения при удельной активности ^{90}Sr в пробе: для пробы объемом 1 л и $A_{\text{уд}} = 0.05$ (а) и 0.5 Бк/л (б), для пробы объемом 2 л и $A_{\text{уд}} = 0.03$ (в) и 0.5 Бк/л (г).

HCl , элюат усредняли и упаривали 1.5 мл на кювете диаметром 4 см в сушильном шкафу. Радиометрирование полученного источника (кюветы) проводили после установления радиоактивного равновесия между ^{90}Sr и дочерним ^{90}Y через 14 сут на альфа-бета-радиометре УМФ-2000. Затем для сравнения упаривали весь элюат 15 мл на кювете и радиометрировали источник. Результаты сравнительного анализа погрешности определения активности ^{90}Sr в пробе в зависимости от активности пробы и объема элюата, взятого для приготовления счетного образца, представлены в табл. 4.

Из полученных результатов очевидно, что при активности пробы <0.5 Бк/л для уменьшения погрешности определения активности необходимо

для анализа упаривать весь объем элюата 15 мл. При активности пробы >0.5 Бк/л для упаривания можно использовать только 1.5 мл элюата.

Методика была апробирована при проведении мониторинга ^{90}Sr в природных водах на территории Свердловской и Челябинской областей в 23 пробах природных вод, отобранных из 7 водоемов на территории Свердловской обл. и 4 водоемов на территории Челябинской обл., 8 контрольно-наблюдательных скважин на территории пункта хранения радиоактивных отходов Свердловского отделения филиала «Уральский территориальный округ» ФГУП «Федеральный экологический оператор» [32].

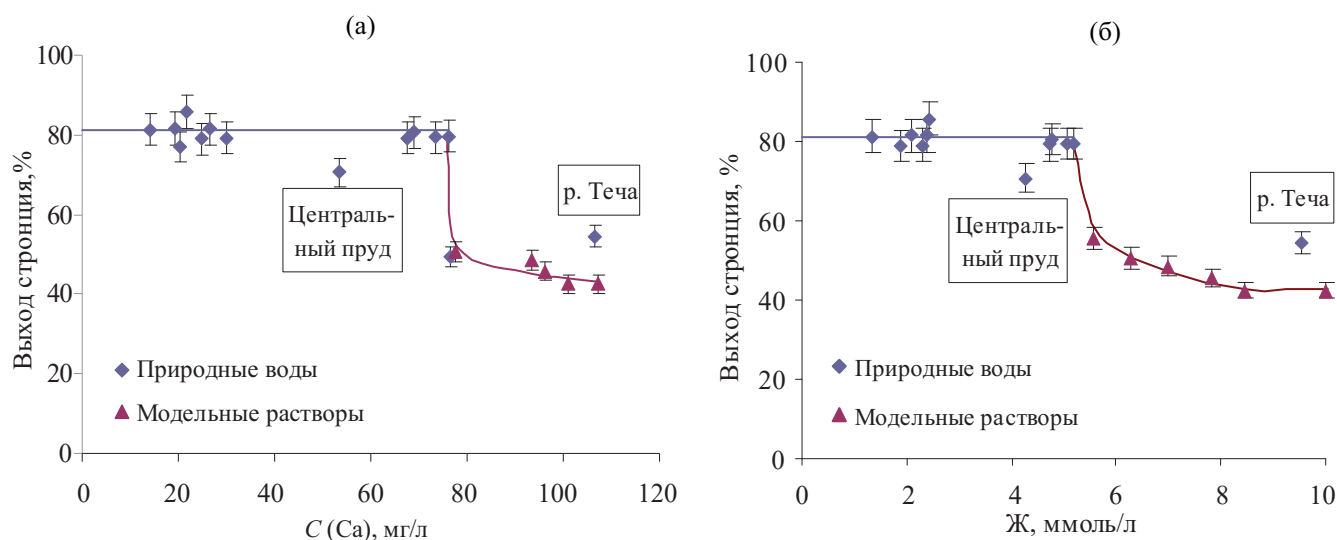


Рис. 4. Зависимости выхода стронция от концентрации кальция (а) и жесткости природных вод (б)

Показано, что при определении активности ^{90}Sr в природных водах разработанный высокочувствительный метод определения ^{90}Sr может применяться без постоянного контроля выхода стронция в концентрат, с учетом определенного по результатам анализа 23 проб природных вод с естественной минерализацией выхода для проб объемом 1 л $91 \pm 1\%$ и 2 л $81 \pm 2\%$, что упрощает и ускоряет анализ. Снижение выхода ^{90}Sr в концентрат наблюдается только для вод с концентрацией кальция >76 мг/л и общей жесткостью >5.2 ммоль/л. При более высокой жесткости природных вод для определения выхода стронция в концентрат при проведении анализа могут быть использованы зависимости выхода стронция от концентрации кальция или жесткости воды. Зависимости выхода стронция в концентрат для проб природных вод и модельных растворов, полученных на основе водопроводной воды с добавлением CaCl_2 и MgCl_2 до определенного уровня жесткости при соотношении $\text{Ca}/\text{Mg} = 2.5$, приведены на рис. 4.

Из 23 исследованных проб высокая жесткость (концентрация Ca 154 и Mg 47.8 мг/л) была характерна только для вод р. Теча в районе Муслимова и связана с обмелением реки в 2021 г. вследствие длительной засухи, упариваем воды и концентрированием солей. Выход по стронцию для проб воды Центрального городского пруда (г. Екатеринбург) составил 70%, что также связано со спуском воды и обмелением пруда. Можно предположить, что в

случае обмеления водоема влияние на выход стронция в концентрат может оказывать не только повышения содержания кальция и магния, но и увеличения содержания гуминовых кислот и коллоидной фракции. Можно рекомендовать в случае анализа вод аномально обмелевших водоемов контроль выхода стронция в концентрат.

Расчет МОА ^{90}Sr в пробе для времени измерения концентрата 15000 с показал, что анализ проб воды объемом 2 л при любой концентрации кальция и жесткости воды в исследованном диапазоне (концентраций кальция до 107 мг/л и жесткости до 10 ммоль/л) с учетом выхода ^{90}Sr в концентрат по зависимостям рис. 4 обеспечивает МОА 0.02 Бк/л. Получено положительное решение о выдаче патента на способ определения ^{90}Sr в природных и сточных водах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы и оптимизированы условия концентрирования ^{90}Sr карбонатсодержащим гидроксидом циркония марки Т-ЗК из проб природных вод. Показано влияние массы сорбента, скорости пропускания раствора на выход стронция на стадии сорбции, выбраны условия для количественной десорбции ^{90}Sr . С учетом экспериментальных и расчетных данных обоснованы выбор необходимого объема пробы воды на анализ, количества десорбирующего раствора, передаваемого на измерение, и

времени измерения концентрата, обеспечивающие приемлемый уровень относительной погрешности результата анализа. Изучено поведение мешающих определению ^{90}Sr примесей.

Разработан метод определения ^{90}Sr в природных водах с концентрированием ^{90}Sr на сорбенте Т-3К из проб воды объемом 1 л с выходом стронция $91 \pm 1\%$ и МОА 0.03 Бк/л, из проб объемом 2 л – $81 \pm 2\%$ и МОА 0.02 Бк/л. Проведена апробация метода при проведении мониторинга ^{90}Sr в природных водоемах на территории Свердловской и Челябинской областей и в контрольно-наблюдательных скважинах пункта хранения радиоактивных отходов. Показано, что разработанный метод может быть использован для определения ^{90}Sr в природных водах с целью радиозэкологического мониторинга и для контроля возможного выноса ^{90}Sr в сточные, грунтовые и подземные воды на территории и в санитарно-защитной зоне пунктов долговременного хранения и захоронения радиоактивных отходов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ и Правительства Свердловской области № 20-43-660055 и при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (базовая часть государственного задания, проект № FEUZ-2023-0013).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hossain F. // J. Environ. Radioact. 2020. Vol. 225. Article 106423.
- Gorlachev I., Kharkin P., Dyussebayeva M., Lukashenko S., Gluchshenko G., Matiyenko L., Zheltov D., Kitamura A., Khlebnikov N. // J. Environ. Radioact. 2020. Vol. 213. Article 106110.
- Baklanova Yu.V., Umarov M.A., Dyusembaeva M.T., Lukashenko S.N. J. Environ. Radioact. 2020. Vol. 213. Article 106103.
- Rozhkova A.K., Kuzmenkova N.V., Pryakhin E.A., Mokrov Y.G., Kalmykov S.N. // J. Environ. Radioact. 2021. Vol. 232. Article 106569.
- Saito K., Mikami S., Andoh M., Matsuda N., Kinase S., Tsuda S., Yoshida T., Sato T., Seki A., Yamamoto H., Sanada Y., Wainwright-Murakami H., Takemiya H. J. Environ. Radioact. 2019. Vol. 210. Article 105878.
- Шестеркина Н.М., Шестеркин В.П. // Региональные проблемы. 2017. Т. 20, № 4. С. 61–67.
- Воробьева И.Б., Власова Н.В. // Природа Внутренней Азии. 2018. № 3 (8). С. 38–50.
- Выхристюк Л.А., Зинченко Т.Д., Лантева Е.В. // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2010. Т. 12, № 1. С. 185–195.
- Яшин И.М., Васенев И.И., Гареева И.В., Черников В.А. // Изв. Тимирязевской сельскохозяйств. акад. 2015. № 5. С. 8–25.
- Савичев О.Г., Паромов В.В., Копылова Ю.Г., Хващевская А.А., Гусева Н.В. // Вестн. Томского гос. ун-та. 2013. № 366. С. 157–161.
- Савичев О.Г., Копылова Ю.Г., Хващевская А.А. // Изв. Томского политехн. ун-та. 2011. Т. 318, № 1. С. 150–154.
- Polyakov E.V., Volkov I.V., Khlebnikov N.A. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 2. P. 161–171.
- Dovhyi I.I., Bezhin N.A., Kapranov S.V., Lyapunov A.Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 324. P. 1189–1201.
- Takagai Y., Furukawa M., Kameo Y., Suzuki K. // Anal. Meth. 2014. Vol. 6. P. 355–362.
- Hou X., Roos P. // Anal. Chim. Acta. 2008. Vol. 608. P. 105–139.
- Методика измерений объемной активности стронция-90 в пробах природных вод (пресных и минерализованных) бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой. М.: ВИМС, 2014. 18 с.
- Maxwell S.L., Culligan B.K., Hutchison J.B., Utsey R.C., McAlister D.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 709–717.
- Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M.L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. Vol. 10, N 2. P. 313–336.
- Kremlyakova N.Yu. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1993. Vol. 170, N 1. P. 189–196.
- Милютин В.В., Некрасова Н.А., Довгий И.И., Бежин Н.А., Баулина В.Е., Цивадзе А.Ю. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 2. С. 147–149.
- Piraner O., Jones R.L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 328. P. 369–375.

22. SRW01 Strontium-89,90 in Water—SR Resin—Version 1.5—EN. <https://www.triskem-international.com/eichrom-methods.php> (available on request).
23. Grahek Ž., Dulanská S., Karanović G., Coša I., Tucaković I., Nodilo M., Mátel L. // J. Environ. Radioact. 2018. Vol. 181. P. 18–31.
24. Епимахов В.Н., Москвин Л.Н., Панкина Е.Б. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 261–264.
25. Coša I., Dulanska S., Tucaković I., Grahek Z. // Talanta. 2021. Vol. 225. Article 121959.
26. Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Kapranov S.V., Bobko N.I., Milyutin V.V., Kaptakov V.O., Kozlitin E.A., Tananaev I.G. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 328. P. 1199–1209.
27. Voronina A.V., Belokonova N.V., Suetina A.K., Semenishchev V.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331, N 9. P. 4021–4030.
28. Семенищев В.С., Воронина А.В., Титова С.М., Насонова Ю.И., Черепанова М.А. // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2022. № 3. С. 88–100.
29. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. 685 с.
30. Доерффель К. Статистика в аналитической химии: Пер. с нем. М.: Мир, 1994. 268 с.
31. Коробков В.И., Лукьянов В.Б. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности. М.: Атомиздат, 1973. 216 с.
32. Белоконова Н.В., Воронина А.В. // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 73, № 3. С. 77–83.

Determination of ^{90}Sr in Natural Waters and Water from Observing Wells at Radioactive Waste Long-term Storage and Final Disposal Facilities

A. V. Voronina, N. V. Belokonova

*Yeltsin Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia
e-mail: av.voronina@mail.ru*

Received February 11, 2023; revised April 28, 2023; accepted May 3, 2023

Abstract—The optimal conditions for pre-concentration of ^{90}Sr from natural water samples by a T-3K carbonate-containing zirconium dioxide were determined. A method for determination of ^{90}Sr in natural water samples was developed using the T-3K sorbent; the method provides as low detection limits as 0.03 Bq/L for 1L water samples and 0.02 Bq/L for 2L water samples. The method was tested on monitoring of ^{90}Sr in natural water bodies at Sverdlovsk and Chelyabinsk regions as well as in waters of control and observation wells on the territory of a radioactive waste long-term storage facility. It was shown that the developed method can be used without control of strontium chemical yield in case of natural water samples containing up to 76 mg/L of Ca and 5.2 mmol/L of hardness salts taking into account the average strontium chemical yields of $91 \pm 1\%$ for 1L water samples and $81 \pm 2\%$, for 2L water samples. In case of water samples with a higher hardness, the dependences of strontium yield on Ca concentration or hardness presented in this paper may be used for evaluation of strontium yield.

Keywords: natural waters, radioactive waste final disposal, radioecological monitoring, radiochemical analysis, strontium-90, carbonate-containing zirconium dioxide, sorption