

О.М. Аксюк

ПРИСТРІЙ «СПРУТ» ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНЕНОГО Cs¹³⁷ З ВИКОРИСТАННЯМ ЦЕЛЮЛОЗНО-НЕОРГАНІЧНИХ СОРБЕНТІВ ТИПУ «БІФЕЖ»

В основу розробки пристрою покладено модифікацію методу лабораторної підготовки на сорбенті типу «ФЕЖЕЛ» («АНФЕЖ», «БІФЕЖ») зразка для радіонуклідного аналізу на γ -спектрометрі проб водного середовища на вміст іонів Cs¹³⁷. Методичними особливостями даної модифікації є те, що сорбент упаковують у патрон-колонку з нержавіючої сталі, робочий об'єм якої 0,08 дм³, і процес сорбції відбувається за допомогою примусового (вакуумного всмоктування) прокачування фільтрату проби через патрон із сорбентом. Переваги запропонованого методу: в польових (лабораторних) умовах одночасно прокачується декілька проб (через відповідну кількість патронів); використовується оптимальна кількість сорбенту; мобільність; надійність і простота в обслуговуванні.

Загальні методичні аспекти

У період розвитку радіаційних технологій для синтезованого стійкого і не токсичного синього барвника для тканин з бавовни під назвою "берлінська блакить" визначено ще один напрям застосування.

Здатність комплексної сполуки атомів заліза, калію й іонів ціаніду (загальна формула сполуки відповідно до ТУ 113-07-11.051-90 [1] має наступний вигляд – $K_xFe_y[Fe(CN)_6]$, де: $x = 0,2 \div 0,8$; $y = 1,2 \div 1,8$) формувати стійкі сорбційні сполуки з іонами Cs у широкому інтервалі рН і сорбувати понад 99% іонів цього металу з водних розчинів [2, 4] використовують у γ -спектроскопічних дослідженнях розчинів води на вміст Cs¹³⁷ [3].

Проаналізувавши літературні джерела щодо радіаційного контролю водного середовища, визначили таку узагальнену інформаційну схему:

- Boni A. L. [4] в журналі «Analytical chemistry» 1966 року на основі доскональних теоретичних концепцій і практичних пошуків пропонує методичні розробки на основі пластикових збірних колонок з різними модифікаціями іонообмінних сорбентів (ферроціаніду тощо) для аналізу

молока, сечі, морської води та інших водних розчинів на вміст радіоактивного Cs.

- У Радянському Союзі в 1972 році зареєстровано авторське свідоцтво за № 358267 під загальною назвою «Способ получения сорбента» [5].

- Із 05.07.1990 року в СРСР уведено в дію ТУ 113-07-11.051-90 / «Сорбент «ФЕЖЕЛ» технические условия» [1], яким нормується виробництво зазначеного продукту відповідно до чинної технології (цей тип продукції має декілька товарних модифікацій, наприклад: «АНФЕЖ» – для аналітичних цілей і «БІФЕЖ» – ветеринарна добавка до корму худоби).

- 30.10.1990 року на засіданні Методичної секції Міжвідомчої комісії з Радіаційного контролю природного середовища при Держкомгідрометі СРСР було схвалено «Методику сорбционного концентрирования радионуклидов цезия с помощью целлюлозно-неорганического сорбента типа «ФЕЖЕЛ» из водных растворов» [2], яка в разі використання сорбенту «ФЕЖЕЛ» (торгова марка для аналітичних цілей – «АНФЕЖ») у колонках з поліхлорвінілового пластика дозволяє виконувати виміри на приладах типу «Кампугамма».

- 19.04.1999 року Рішенням Президії ЦМК Комітету України з питань гідрометеорології схвалено «Методичні рекомендації для ведення спостережень за радіоактивним забрудненням навколишнього середовища» [6], де в додатку 1 наведено «Відбирання проб води для радіонуклідного аналізування пробовідбірною системою «Мідія»». Ця методика в разі використання стандартних сорбентів типу «ФЕЖЕЛ» і комплексного фільтрувального матеріалу з фільтротканиною Петрянова дозволяє під час відбирання проб води й завислих наносів готувати дослідні зразки для радіонуклідного аналізування шляхом осаджування наносів на фільтр і вилучання іонів цезію за допомогою сорбенту.

Таким чином, сучасна методологічна база радіаційного моніторингу водних об'єктів на вміст іонів Cs^{137} із застосуванням сорбенту спирається на технологічну продукцію під загальною назвою «ФЕЖЕЛ» [1]. «ФЕЖЕЛ» має у своїй структурі (у спеціальний спосіб знесмолений) органічний носій (деревні стружки чи тирсу з каліброваною величиною часток). І на цей „целюлозний носій” (кінець параграфа 1 на аркуші № 2 ТУ 113-07-11.051 – 90, чинний з 05.07.90 р.) за допомогою хіміко-

технологічних процесів закріплено «неорганічний компонент» [1] – комплексна сіль ферроціаніду калію.

Для процесу сорбції іонів Cs^{137} є дві принципові схеми устаткування:

1. Відповідно до методу [2] скляна (пластикові) колонка із сорбентом об'ємом $12,5$ і 100 см^3 , дослідний розчин до якої подається з посудини «самопливом» під дією сил гравітації (використовують у лабораторних умовах).

2. Металева герметична камера-абсорбер із сорбентом у системі «Мідія» [3] зі змінними гільзами-вкладками для сорбенту, що відрізняються за діаметром – 50 , 100 та 120 мм , водний розчин подає електронасос (використовують як у лабораторних, так і в польових умовах, залучаючи транспортні засоби (автотранспорт чи плавзасоби).

Загальна характеристика цих схем:

- напірна подача дослідного розчину спричинює злипання часток сорбенту (деформацію зерен і внутрішніх капілярів) і, як результат, призводить до зниження ефективності й уповільнення швидкості потоку розчину через сорбент і збільшення часу аналізування;

- заміна елементів устаткування (колонок [2] і металевих гільз-вкладишів [3]) на відповідні до концентрації дослідного елемента потребує попередньої інформації, якої зазвичай бракує;

- сталі об'єми сорбенту та прокачаного через нього розчину – призводить до перевитрат сорбенту й отримання наближеного результату аналізу, що не забезпечує похибку $\leq 5\%$ [2].

Запропонована розробка має певну конструктивну різницю від зазначених вище робочих схем, адже поряд з принципово загальним процесом сорбції використовується, по-перше, абсорбер – герметичний патрон-колонка з харчової нержавіючої сталі (сталій робочий об'єм – $0,08 \text{ дм}^3$); по-друге, щоб забезпечити циркуляцію розчину в системі, застосовується режим вакуумного всмоктування (замість нагнітання), а в разі досліджування „високоактивних” розчинів – декілька послідовно з'єднаних патронів-колонок. Мобільність такого пристрою дозволяє використовувати його як в польових, так і в лабораторних умовах.

Прокачаний таким способом об'єм проби забезпечує результат радіоспектрометричного аналізування зразка з похибкою $\leq 5\%$. Тобто, за умов:

- використання двох «патронів», сорбент з другого покаже наявність «проскакування» надлишку досліджуваної радіоактивності з похибкою

вимірювання понад 5%. Результат аналізу сорбенту з попереднього патрона перекриє її, а сума вимірів буде більш достовірною;

- перевищення похибки радіонуклідного аналізу сорбенту з одного єдиного патрона понад 5%, об'єм розчину (експозиція аналізу) збільшується до забезпечення умов відповідно до ТУ 113-07-11.051-90.

Методика використання пристрою «Спрут»

Загальні характеристики

Пристрій призначено для досліджування водних розчинів на вміст іонів Cs^{137} . Завдяки сорбції досліджуваного хімічного елемента (радіонукліда) на сорбент (типу «ФЕЖЕЛ») [1, 2] готується аналітичний зразок для визначення концентрації Cs^{137} на відповідному типі радіоспектрометра [2, 3, 4].

Характерні особливості пристрою

Пристрій складається з окремих стандартних елементів. Основним елементом є патрон-колонка (заповнюється сорбентом) з певними стандартизованими геометричними параметрами. Циркуляція фільтрованого водного розчину в патроні забезпечується за рахунок штучного зниження атмосферного тиску в системі – «вакуумного всмоктування». Характерною особливістю пристрою є можливість одночасного оброблення декількох проб [3].

До складу пристрою «Спрут» (рис. 1), окрім патрона-колонки (2) входять: вакуумний насос (7), ресивер для приймання відпрацьованого розчину (4), збірник конденсату (6), штатив (3) і з'єднувальні шланги та штуцерні елементи (5 та 8).

Технічні характеристики пристрою «Спрут»

- Целюлозно-неорганічний сорбент – типу «ФЕЖЕЛ» (ТУ 113-07-11.051-90).

- Корисний об'єм патрона-колонки – 0,08 дм³.

- Активна площа поперечного перерізу патрона-колонки – 10 см².

- Швидкість протікання водного розчину через патрон із сорбентом відповідно до технічних характеристик сорбенту не може перевищувати 0,08 дм³/хв (Методика МК РКПС Госкомгидромета СРСР от 30.10.1990 г.).

- Мінімальний об'єм водного розчину для проб з високою активністю – 1 дм³.

- Максимальний об'єм водного розчину для проб з низькою активністю – не обмежений.

- Об'єм ресиверу не менше 20 дм³.
- Зниження тиску в системі установки – 0,1 мм рт. ст. (13,3 Па).
- Енергопостачання – згідно з технічними характеристиками вакуумного насоса.

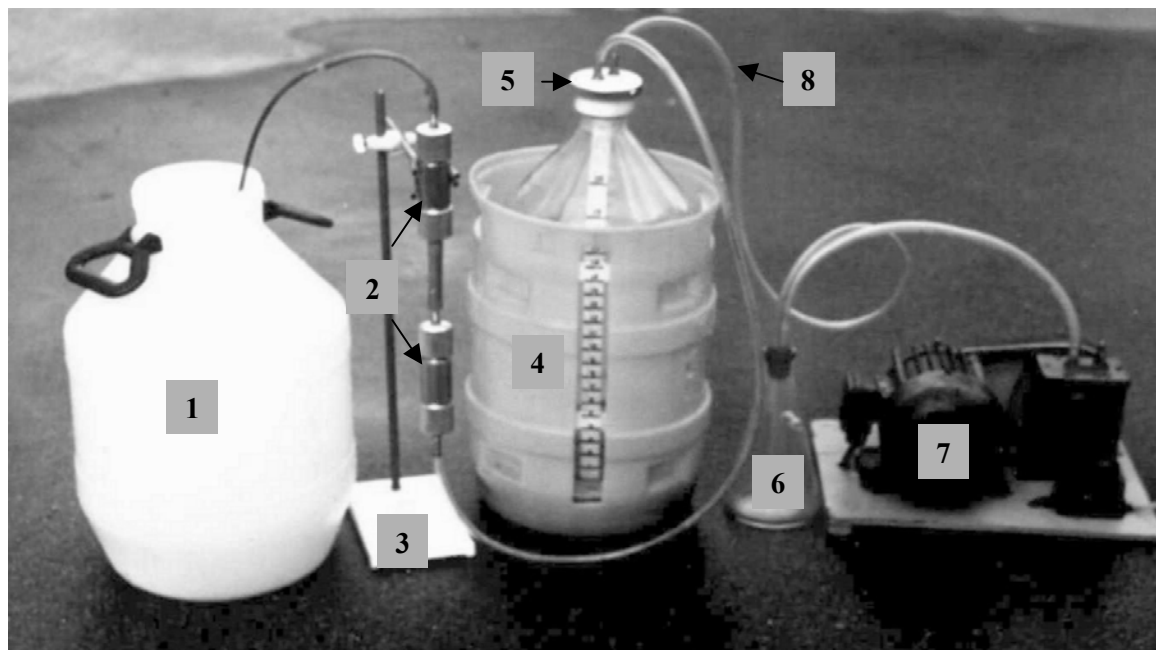


Рис. 1. Зовнішній вигляд пристрою «Спрут» з послідовно з'єднаними патронами-колонками: 1 - посудина із фільтратом; 2 - патрони із сорбентом; 3 – штатив; 4 – ресивер; 5 – кришка; 6 – збірник конденсату; 7 - вакуумний насос; 8 – з'єднувальні шланги

Перелік комплектного обладнання пристрою «Спрут»

- Вакуумний насос типу НВЕ – учбовий вакуумний насос з електроприводом (виробник – завод «Фізприлад», м. Твер або інший з аналогічними технічними характеристиками).

- Збірник конденсату – стандартна колба Бунзена об'ємом не менше, ніж 1 дм³.

- Ресивер – стандартний відкалібрований (ціна поділки шкали – 0,5 дм³) скляний бутель для рідких хімічних реактивів місткістю 20 дм³, на який нагвинчується спеціальна кришка з фторопласту та двома штуцерами для кріплення з'єднувальних шлангів (один для відбору повітря, а другий – для приймання водного розчину після сорбції).

- Патрон-колонка, виготовлений з харчової нержавіючої сталі у вигляді полого циліндра (заповнюється сорбентом) з двома кришками, на

яких містяться штуцери для з'єднання зі шлангами подавання і відбирання розчину.

- Штатив лабораторний з лапками – стандартне лабораторне обладнання для кріплення патрона-колонки у вертикальному положенні (розчин надходить у патрон-колонку зверху й відбирається знизу).

- Гвинтовий регульований затискач – стандартне лабораторне обладнання для регулювання швидкості потоку розчину через патрон-колонку (встановлюється на шланг надходження розчину до патрона-колонки).

- Посудина для розчину – стандартний хімічний посуд, об'єм якого достатній для вміщування фільтрованого водного розчину.

- Шланги – стандартні хімічно стійкі трубки з силіконової гуми відповідного діаметру та міцності.

- Штуцерні з'єднання з харчової нержавіючої сталі (титану).

Принципова схема пристрою «Спрут»

Відфільтрована від механічних домішок проба (рис. 2) з посудини 1 надходить через вхідний отвір 4 в патрон-колонку 2 з сорбентом 3 завдяки вакууму, який в системі створює вакуумний електронасос 14, що є кінцевим елементом схеми. Відпрацьований розчин акумулюється в ресивері 8. Вакуумним насосом в системі створюється розрідження до 13,3 Па (0,1 мм рт. ст.). Збірник конденсату 9 запобігає надходженню рідини до насоса.

Відносний вакуум у патроні з сорбентом забезпечує повне змочування всіх гранул сорбенту розчином проби, що сприяє більш ефективному вилучанню іонів Cs, ніж при нагнітанні.

За потреби, до схеми можна підключити фільтрувальну установку, поєднуючи процес фільтрування і пропускання фільтрату через сорбент. У цьому разі фільтрувальну установку розміщують перед патроном 2 перед краном 15, з'єднавши забірний шланг посудини 1 (рис. 2) з вихідним штуцером фільтрувальної установки.

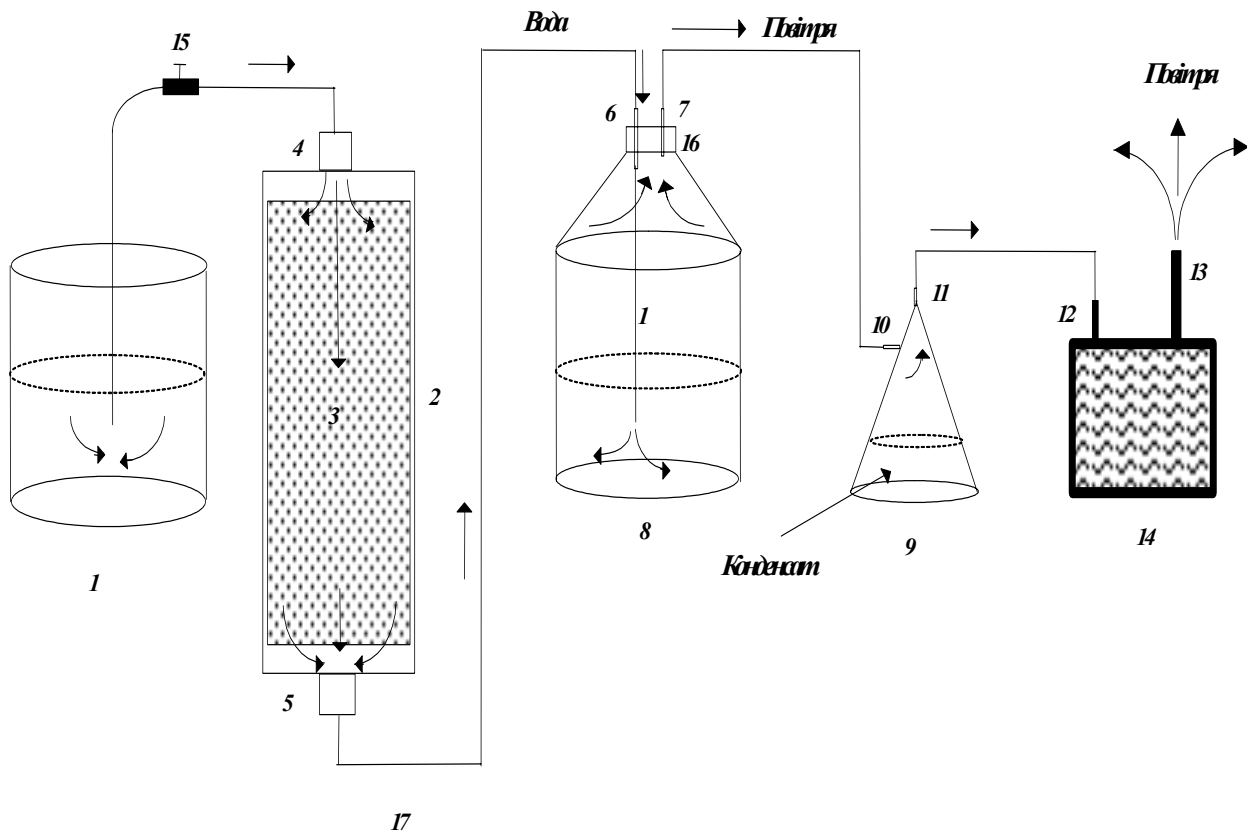


Рис. 2. Принципова робоча схема для вилучання іонів Cs^{137} з водних розчинів (1 – посудина для фільтрованої проби водного розчину з Cs; 2 – патрон із сорбентом; 3 – сорбент; 4-7, 10-13 – штуцери (вхідні і вихідні відповідно); 8 – ресивер з розчином після сорбції з нього іонів Cs; 9 – збірник конденсату; 14 – вакуумний насос; 15 – кран; 16 – кришка; 17 – гнучкий прозорий шланг)

Інструкція щодо експлуатації пристрою «Спрут»

1. Підготовка патрона-колонки до роботи:

1.1. Підготовка сорбенту.

1.1.1. У нижню частину корпусу патрона 1 (рис. 3) вставляють перфорований диск 2 із закріпленою на ньому за допомогою кільця 4 прокладкою з планктонної сітки 3 для запобігання вимиванню з патрона часток сорбенту. Виконавши зазначені дії, на нижню частину корпусу патрона нагвинчують нижню кришку 5 з вихідним штуцером 7.

1.1.2. Патрон, зібраний за пунктом 1.1.1, нижньою частиною встановлюють вертикально й повністю наповнюють сухим сорбентом, ущільнюють його, багаторазово постукуючи (10–12 разів) нижньою торцевою частиною патрона по горизонтальній площині (матеріал виключає механічні пошкодження). У разі зниження рівня сорбент

підсипають. Дозволено виконувати ущільнювання на вібраційному агрегаті.

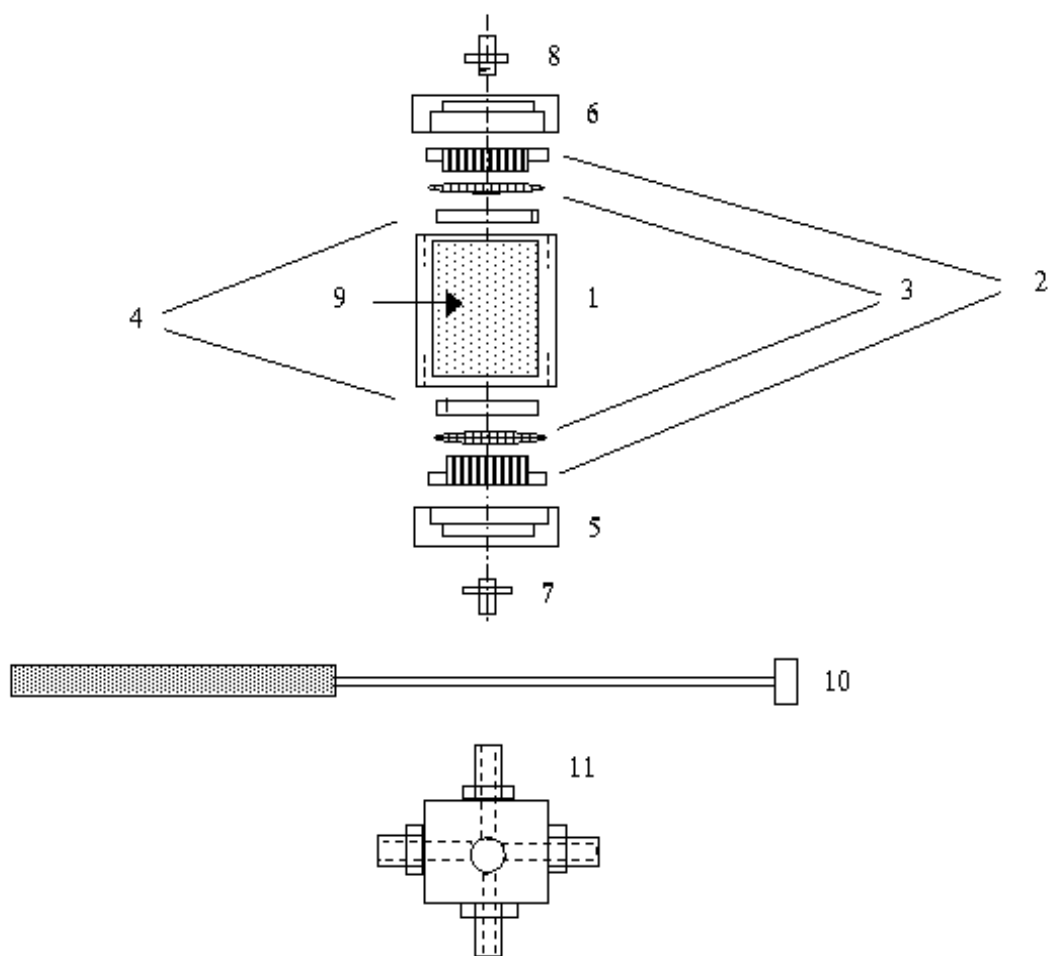


Рис. 3. Схеми патрона й допоміжного обладнання (1 – корпус патрона-колонки; 2 – перфорований диск; 3 – планктонна сітка; 4 – закріпне кільце; 5 – нижня кришка; 6 – верхня кришка; 7 – вихідний штуцер; 8 – вхідний штуцер; 9 – сорбент; 10 – поршень для вилучання сорбенту; 11 – штуцерний збирач-розподільник)

1.1.3. Після ущільнення порцію слід зважити на лабораторних терезах з точністю до 0,1 г, щоб виконувати подальші розрахунки.

1.1.4 Відмірену й зважену за пунктами 1.1.2, 1.1.3 порцію сорбенту запарюють гарячою ($\leq 80^{\circ}\text{C}$) дистильованою водою в окремій термостійкій тарі протягом 15 хв, періодично перемішуючи (4-5 разів).

1.2. Заповнювання патрона-колонки:

1.2.1. Підготовлену (пункти 1.1.2–1.1.4) порцію сорбенту завантажують у патрон із зібраною нижньою частиною (пункт 1.1.1), поступово переливаючи суспензію з тари. Залишки сорбенту змивають зі

стінок дистильованою водою й виливають у патрон. Під час завантажування сорбенту припускається його механічне ущільнювання. При цьому надлишкова вода вільно виходить через вихідний штуцер. Процес завантажування запареного сорбенту досить кропіткий і відповідальний, тому потребує певних професійних навичок.

1.2.2. У верхню частину корпуса патрона 1 (рис. 3) вставляють перфорований диск 2 із закріпленою на ньому за допомогою кільця 4 прокладкою з планктонної сітки 3. Далі на верхню частину корпуса патрона 1 нагвинчують верхню кришку 6 із вхідним штуцером 8.

1.2.3. Завантажений і зібраний (пункти 1.1.1–1.2.2) патрон-колонку закріплюють у вертикальному положенні на штативі вхідним штуцером догори, й промивають сорбент, прокачуючи зверху вниз дистильовану воду (0,5–1,0 дм³) для вимивання дрібної фракції сорбенту з патрона-колонки. На початку промивання через вихідний штуцер виливається вода синього кольору. Припиняють промивати при сталому витіканні безбарвної води.

Якщо виконано процедури (пункти 1.1.1–1.2.3), то патрон із сорбентом готовий до роботи.

Примітка. Запарювання ущільненого й зваженого (разом із патроном-колонкою) сорбенту можна виконувати в зібраному патроні, повільно пропускаючи через нього гарячу ($\approx 80^{\circ}\text{C}$) дистильовану воду і періодично перекриваючи вихідний штуцер на 5-10 хв. Сорбент, підготовлений таким способом, є більш ефективним.

2. Складання системи:

2.1. Всі повітряно-гідравлічні з'єднання системи виконують гнучким (бажано прозорим) хімічно стійким шлангом.

2.2. До вхідного штуцера 4 патрона-колонки 2 (див. рис. 2) приєднують водозабірний шланг і занурюють його вільний кінець у бак з відфільтрованим розчином проби.

2.3. На забірний шланг установлюють кран 13, що регулює швидкість прокачування (див. рис. 2).

2.4. На горловину ресивера 8 нагвинчують кришку 16. Вхідний штуцер 6 цієї кришки з'єднують відповідним шлангом з вихідним штуцером 5 патрона-колонки 2, а вихідний штуцер 7 з вхідним штуцером 10 збірника конденсату 9 (див. рис. 2).

2.5. Збірник конденсату 9 (див. рис. 2) за допомогою шланга з'єднують з вакуумним електронасосом 14.

3. Прокачування проб:

3.1. Перед початком роботи слід перевірити правильність з'єднання та підключення всіх елементів системи.

3.2. Перед увімкненням електронасоса слід переконатися у справності електричного обладнання (дротів і електричних з'єднань) і наявності надійного заземлення відповідно до техніки безпеки щодо експлуатування приладу, що застосовується.

3.3. Відкривають регулюючий кран 15 (див. рис. 2) і вмикають вакуумний насос 14.

3.4. За допомогою секундоміра та мірних поділок (нанесені на бокову поверхню ресивера 8 краном 15 (див. рис. 2) регулюють витрати води в системі (швидкість прокачування не повинна перевищувати $0,08 \text{ дм}^3/\text{хв.}/\text{см}^2$).

3.5. Обов'язкова умова експлуатування системи – контролювати рівень води в ресивері 8. Максимальний рівень води в ресивері не повинен перевищувати 21 дм^3 . Переповнення ресивера 8 призведе до всмоктування розчину у збірник конденсату 9 (див. рис. 2) і далі – у вакуумний насос 14, що виведе його з ладу.

Якщо потрібно обробити проби, об'ємом понад 20 л, слід періодично вимикати насос і зливати відпрацьовану воду з ресиверу згідно з пунктами 4.4 та 4.5 наступного розділу.

Примітка. Під час роботи через штучне зниження атмосферного тиску в системі відбувається звільнення розчиненого у водному розчині повітря. Тому в шлангах і ресивері можуть утворюватися бульбашки («кипіння» розчину), що є цілком природнім явищем і не свідчить про розгерметизування системи.

4. Вилучання сорбенту й профілактика устаткування:

4.1. Закінчивши прокачування проби, зупиняють вакуумний насос 14 (див. рис. 2).

4.2. Від'єднують від патрона-колонки шланги й знімають його зі штатива.

4.3. Патрон-колонку розбирають у зворотному (пункти 1.1.3–1.1.6) порядку й поршнем 10 (див. рис. 3) виштовхують сорбент у посудину (склянку або фарфорову чашку), сушать та гомогенізують. На бокову поверхню тари наклеюють етикетку відповідного зразка.

Приклад:

05.06.98, р. Дніпро – с. Неданчичі, ОПС, 40 л, цезій-137, розчин

4.4. Після цього від штуцерів кришки 16 ресивера 8 (див. рис. 2) від'єднують шланги.

4.5. З ресивера 8 знімають кришку 16 (див. рис. 2) й оброблений розчин виливають.

4.6. Розібравши всі частини і з'єднувальні шланги, їх обов'язково ретельно промивають дистильованою або деіонізованою водою і висушують. За потреби, дезактивують усі частини й вузли системи стандартними засобами.

У разі обробляння проби в пунктах, де немає γ -спектрометричних засобів вимірювання, сорбент, просушивши, транспортують у поліетиленовому мішку. Етикетку переклеюють зі склянки на зовнішню поверхню мішка. Сушать сорбент при температурі, що не перевищує 100°C , до набуття сипкого стану.

Примітка. Можна також експлуатувати зазначений пристрій, використовуючи інші типи сорбентів, що мають схожі кінетичні й експлуатаційні характеристики (геометричні параметри патронів, висота шару сорбенту, діапазон швидкостей прокачування тощо).

* *

В основу принципа работы устройства положена модификация методов получения аналитического образца на сорбенте типа «ФЕЖЕЛ» для радиоизотопного анализа на γ -спектрометре проб водной среды на содержание ионов Cs^{137} . Методическими особенностями данного устройства является то, что сорбент помещается в патрон-колонку из пищевой нержавеющей стали (полезный объем $0,08 \text{ дм}^3$), процесс сорбции происходит при прохождении раствора пробы через патрон с сорбентом посредством вакуумного всасывания. Применение вакуумного всасывания значительно повышает эффективность работы сорбента и, как следствие, – высокую представительность результата анализа. Предложенное устройство: предусматривает одновременную прокачку нескольких проб через соответствующее количество патронов (в полевых и лабораторных условиях); использование при работе оптимального количества сорбента; мобильно; надежно и просто в обслуживании подготовленным персоналом. Работа устройства возможна в любых режимах (всасывание - нагнетание), а также с применением перистальтических насосов.

* *

1. Сорбент «ФЕЖЕЛ» технические условия ТУ 113-07-11.051-90. Дата введения с 05.07.90 г. / УНИХИМ, НПО «Кристалл». – 15 с.

2. Методика сорбционного концентрирования радионуклидов цезия с помощью целлюлозно-неорганического сорбента типа «ФЕЖЕЛ» из водных растворов. Одобрено на заседании Метод. секции (МС) Межведомственной комиссии (МК) по радиационному контролю природной среды (РКПС) при Госкомгидромете СССР от 30.10.90 г. – 4 с.
3. Методичні рекомендації для проведення спостережень за радіоактивним забрудненням навколишнього середовища / За ред. *О.В. Войцеховича та В.В. Канівця*. – К. – УкрНДГМІ, 2001. – 218 с.
4. *Voni A. L.* Rapid ion exchange analysis of radiocesium in milk, urine, sea water, and environmental samples / *Analytical chemistry*, 1966, v. 38, № 1. – P. 89–92.
5. А. с. 358267 (СССР). Способ получения сорбента / *Н.В. Бревнова, Е.А. Жеребин, В.И. Поликарпова, Н.Н. Юзвук* // ОИПОТЗ. – 1972. – № 34. – 72 с.

*Український науково-дослідний
гідрометеорологічний інститут, Київ*