

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ^{90}Sr И ^{90}Y БИОПОЛИМЕРОМ МИКОТОН ДЛЯ РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА И ПОСТРАДАЦИОННОЙ РЕАБИЛИТАЦИИ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД

© 2011 И.Е. Велешко, К.В. Розанов, А.Н. Велешко, Е.В. Румянцева, Н.А. Дмитриева

НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

Поступила 05.07.2011

Приведены результаты по разработке методов выделения и концентрирования ^{90}Sr и ^{90}Y в растворах различного химического состава. Определены коэффициенты распределения и условия проведения процессов. Показано, что максимальные K_d достигаются для ^{90}Sr и ^{90}Y при pH 9 и 3 соответственно. В области pH раствора 1-2 оба радионуклида практически не сорбируются на ХМГК Микотон, а при pH 7 значения K_d ^{90}Sr и ^{90}Y совпадают ($\sim 10^3$ мл/г). Предложен регламент процессов выделения и концентрирования исследованных радионуклидов и метод определения ^{90}Sr при экологическом мониторинге.

Ключевые слова: стронций, иттрий, сорбция, биополимер, хитин.

Техногенную радиоактивность окружающей среды определяют радионуклиды, образующиеся при испытаниях ядерного оружия, ядерных взрывах, проводившихся в мирных целях, а также при эксплуатации предприятий ядерно-топливного цикла (ЯТЦ). В результате работы АЭС в штатном режиме и возникновении аварийных ситуаций искусственные радионуклиды также поступают в окружающую среду и становятся ее постоянными компонентами наряду с природными. Их общий вклад в баланс объектов гидросферы: океанов, морей, озер, рек и др. – относительно невелик. Однако локальные уровни радиоактивного загрязнения, связанные, например, со сбросом жидких низкоактивных отходов (НАО), образующихся на предприятиях ЯТЦ, в гидрографическую сеть могут заметно превышать уровни радиоактивности, обусловленные естественными причинами.

^{90}Sr представляет особую опасность для здоровья человека и живой природы. Этот радионуклид образуется с высоким выходом при реакциях деления урана. Являясь чистым β -излучателем с большим периодом полураспада ($T_{1/2}=29$ лет) и максимальной энергией бета-частиц $E_{\beta\text{max}}=546$ кэВ, он составляет основу долговременных загрязнений. По сравнению с другими радионуклидами ^{90}Sr образует преимущественно растворимые формы и легко переносится водными массами на большие расстояния. Склонность к накоплению в костной ткани человека приводит к внутреннему облучению организма β -частицами [1]. В связи с этим выделение ^{90}Sr играет важную роль в процессах переработки радиоактивных отходов различного уровня активности, реабилитации природных вод, а также в аналитической практике при экологическом мониторинге.

Дочерний нуклид стронция ^{90}Y ($T_{1/2}=2.67$ сут) имеет существенно большую $E_{\beta\text{max}}=2284$ кэВ и поэтому представляет клиническую ценность для терапевтических процедур в ядерной медицине. Тем не менее, использование ^{90}Y ограничено высокой токсичностью материнского изотопа, вследствие чего к методам получения его предъявляются высокие требования по радиохимической чистоте препарата при разделении пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Для этих целей используют методы соосаждения ^{90}Y с гидроксидом железа, осаждение ^{90}Sr в виде оксалата или карбоната. Помимо этого, для выделения $^{90}\text{Sr}^{2+}$ эффективным является использование краун-эфиров [1-3].

Среди общепринятых методов извлечения, разделения и концентрирования радионуклидов из растворов наиболее подходящими остаются сорбционные методы с использованием как органических, так и неорганических сорбентов. В настоящее время известно большое число сорбционных материалов, среди которых особое место занимает хитин – один из самых распространенных биополимеров в природе.

Хитин, также как и его дезацетилированное производное хитозан, – полисахариды, обладающие высокими сорбционными свойствами. Наличие в их структуре целого ряда функциональных групп (гидроксильные, амино-, ацетиламидные и др.) объясняет возможность применения этих природных полимеров для извлечения ионов тяжелых металлов и радионуклидов из растворов различного химического состава.

Источники получения хитина многообразны и широко распространены в природе. Главными из них являются панцири морских ракообразных, насекомых и грибы. По различным литературным данным наиболее высокими сорбционными свойствами обладает хитин, выделенный из грибов [4].

При этом конечным продуктом при переработке грибов является не чистый хитин, а комплекс биополимеров клеточной стенки, состав которых зависит от источника происхождения. Известно, что хитозан-глюкановый и другие комплексы, полу-

Велешко Ирина Евгеньевна, канд. хим. наук, e-mail: veleshko@irtm.kiae.ru; Розанов Константин Валерьевич, e-mail: acaesar@bk.ru; Велешко Александр Николаевич, канд. хим. наук, e-mail: anv@irtm.kiae.ru; Румянцева Екатерина Вячеславовна, канд. хим. наук, e-mail: voajny@mail.ru; Дмитриева Наталья Анатольевна, канд. биол. наук, e-mail: ndmitr@irmnt.kiae.ru

чаемые из низших грибов, могут использоваться для эффективного извлечения металлов из водных растворов [5]. К сожалению, низкая механическая прочность волокон низших грибов ограничивает их широкое применение. В отличие от них, хитин-меланин-глюкановый комплекс Микотон (ХМГК Микотон), полученный из высших базидиальных грибов (Higher Basidiomycetes) [6], представляет собой прочный и эластичный материал тонковолокнистой структуры.

В работе [7] изучалось взаимодействие ХМГК Микотон с трехвалентными актинидами. Авторы показали высокую сорбционную способность сорбента по отношению к ним и высказали предположение о возможности использования ХМГК Микотон при сорбции редкоземельных элементов (РЗЭ). Исходя из близости химических свойств иттрия и РЗЭ, можно предположить, что процессы сорбции ^{90}Sr будут аналогичны сорбции актинидов. Процесс сорбции ^{90}Sr на ХМГК Микотон рассмотрен в работе [8]. Показано, что сорбционное равновесие устанавливалось за 1 ч, а на протекание процессов сорбции существенное влияние оказывали химический состав и кислотность растворов. С ростом pH коэффициенты распределения (K_d) монотонно возрастали, а увеличение концентрации NaNO_3 в растворе приводило к резкому снижению значений K_d .

Целью работы является изучение взаимодействия ^{90}Sr и ^{90}Y с ХМГК Микотон в процессах выделения, разделения и концентрирования в растворах различного химического состава, а также установление возможности применения ХМГК Микотон для получения высокочистых препаратов ^{90}Y .

Хитин, так же как и его дезацетилированное производное хитозан, – полисахариды, обладающие высокими сорбционными свойствами. Наличие в их структуре целого ряда функциональных групп (гидроксильные, амино-, ацетиламидные и др.) объясняет возможность применения этих природных полимеров для извлечения ионов тяжелых металлов и радионуклидов из растворов различного химического состава.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования использовали материал Микотон производства ООО «Микотон-Агликон» (Киев, Украина), полученный по методике, описанной в работе [6]. Основными химическими компонентами ХМГК Микотон являются хитин (63-70%) в микрофибриллярной форме, глюканы (18-20%) в аморфной фазе и меланины (9-10%) в микрокристаллической форме. Точная структура меланинов в настоящее время неизвестна. Тем не менее, по существующим данным, в меланине присутствуют карбоксильные, аминные, гидроксильные, кетонные, ацетиламидные и другие группы. В состав глюканов входят гидроксильные и кислородные мостики. По своей структуре ХМГК Микотон представляет собой полые волокна диаметром 3-5 мкм с поперечными перегородками. Их длина

колеблется от нескольких микрометров до нескольких десятков миллиметров в зависимости от качества помола. Толщина стенок находится в диапазоне от долей мкм до 1 мкм. Волокнистая структура обеспечивает высокоразвитую удельную поверхность до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Волокна устойчивы во влажном и сухом состоянии, в различных химических и биологических средах, к действию УФ излучения и проникающей радиации.

Сорбционную способность ХМГК Микотон по отношению к ^{90}Sr и ^{90}Y определяли в растворах NaNO_3 , HNO_3 марки ОСЧ в диапазоне концентраций 5-50 и $3 \cdot 10^{-3}$ -378 г/л соответственно. Содержание радионуклидов в растворах составляло $(2-5) \cdot 10^3$ Бк/мл. Для изучения сорбционного поведения $^{90}\text{Y}^{3+}$ его выделяли из смеси радионуклидов путем осаждения ^{90}Y на 1 мг La^{3+} раствором NH_4OH . Образовавшийся осадок отделяли от раствора центрифугированием, дважды промывали разбавленным раствором NH_4OH (1:2) и растворяли в 1 моль/л HNO_3 .

Эксперименты по изучению кинетики сорбции и влиянию pH раствора на эффективность взаимодействия проводили в среде 5 г/л NaNO_3 . Величину pH контролировали с помощью pH-метра HANNA 8314. При проведении сорбции в статических условиях навеску сухого сорбента предварительно помещали в холостой раствор (без радионуклидов) для приведения сорбента в равновесие с модельным раствором. Величину pH в растворах NaNO_3 корректировали добавлением HNO_3 и NH_4OH . Подготовленный сорбент отделяли от раствора, подсушивали на фильтровальной бумаге и вносили в модельный раствор (20 мл), обеспечивая соотношение твердой (m) и жидкой (V) фаз $V/m=100$. Перемешивание осуществляли в стеклянном стакане с помощью магнитной мешалки. Для получения кинетических кривых отбор проб (1 мл) проводили через заданные промежутки времени.

Сорбцию в динамическом режиме осуществляли в стеклянных колонках с внутренним диаметром 5 мм. Объем сорбента в колонке составлял 1.5 мл, соотношение высота:диаметр=10, размер частиц сорбента – 0.5-1 мм. Для получения выходных кривых в ходе процесса проводили отбор проб из определенных объемов пропущенного раствора. Все пробы центрифугировали и отбирали аликвоты раствора для измерений.

Содержание радионуклидов в сорбенте и растворе измеряли радиометрически с использованием β -радиометрии, проводимой на спектрометре-радиометре «Quantulus 1220» с использованием стандартных безкалиевых кювет и жидкого сцинтиллятора «HiSafe 3».

На основании распределения радионуклидов между твердой и жидкой фазами, зная отношение V/m , рассчитывали коэффициент распределения K_d (мл/г) по формуле:

$$K_d = \frac{V}{m} \cdot \frac{A_1}{A_2} \quad (1),$$

где A_1 и A_2 – содержание радионуклида в твердой и жидкой фазах соответственно (Бк/л); V – объем жидкой фазы (мл); m – масса сухого сорбционного материала (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кинетики сорбции ^{90}Y на ХМГК Микотон в растворе 5 г/л NaNO_3 (рН 3) показало, что время установления сорбционного равновесия не превышает 40 мин. На рис. 1 представлены данные по влиянию рН раствора на K_d иттрия. Там же приведена аналогичная зависимость для ^{90}Sr [8].

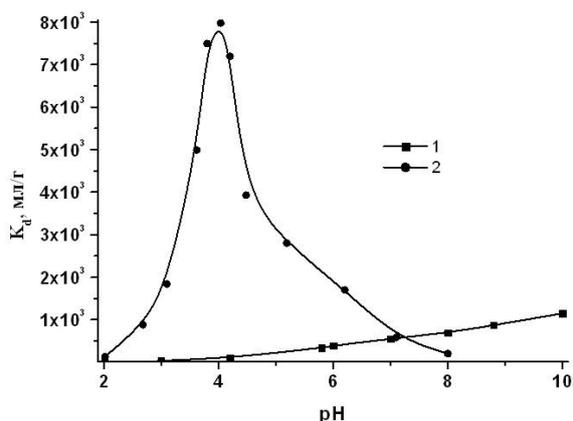


Рис. 1. Влияние pH раствора на K_d ^{90}Sr (1) и ^{90}Y (2) при сорбции ХМГК Микотон из раствора $[\text{NaNO}_3]=5$ г/л, $V/m=100$.

Как видно из рис. 1, максимальные K_d , равные $1.2 \cdot 10^3$ и $8 \cdot 10^3$ мл/г, достигаются для ^{90}Sr и ^{90}Y при pH 9 и 3 соответственно. В области pH раствора 1-2 оба радионуклида практически не сорбируются на ХМГК Микотон, а при pH 7 значения K_d совпадают ($\sim 10^3$ мл/г). Таким образом, изменяя кислотность раствора, с использованием ХМГК Микотон можно реализовать как процессы разделения радионуклидов, так и выделение ^{90}Sr и ^{90}Y без нарушения радиоактивного равновесия.

Для разработки процессов извлечения и концентрирования радионуклидов из технологических отходов, а также методов анализа проб окружающей среды необходимо учитывать специфические особенности объектов исследования. Известно, что на протекание сорбционных процессов существенное влияние оказывает химический состав среды. Поэтому сорбционную способность ХМГК Микотон исследовали в растворах NaNO_3 , рассматривая в перспективе возможность его применения в технологических схемах извлечения ^{90}Sr и ^{90}Y из жидких НАО. В таблице представлены данные по влиянию концентрации NaNO_3 , на K_d исследуемых радионуклидов при различных значениях pH.

Таблица. Влияние концентрации NaNO_3 в растворе на K_d стронция и иттрия при различных значениях pH раствора. $V/m=100$, время контакта твердой и жидкой фаз 60 мин.

[NaNO_3], г/л	K_d , мл/г		
	^{90}Sr		^{90}Y
	pH 3	pH 9	pH 3
5	20	1200	8000
10	18	1000	7300
20	15	500	7200
30	12	300	6900
60	10	100	6600

Как видно из таблицы, во всем исследуемом интервале концентраций NaNO_3 K_d иттрия изменяются незначительно и остаются достаточно высокими. В то время как K_d , установленные для ^{90}Sr при pH 9, снижаются в 5-6 раз. Полученные для этого элемента аналогичные значения при pH 3 составили не более 20 мл/г. Такие результаты позволили сделать вывод о том, что проведение процесса при pH 3 в концентрированных растворах NaNO_3 должно приводить к более высокой степени разделения радионуклидов. Для определения условий десорбции проведены эксперименты по изучению взаимодействия ^{90}Sr и ^{90}Y с ХМГК Микотон в растворах HNO_3 . Обнаружено, что в интервале концентраций 1-6 М значения K_d исследуемых элементов не превышали величины 5 мл/г.

На рис. 2 представлены результаты по разделению ^{90}Sr и ^{90}Y в динамическом режиме. Сорбцию радионуклидов осуществляли из раствора 20 г/л с pH 3. При этом ^{90}Sr практически сразу вымывался из колонки и концентрировался в первых 3 колоночных объемах (к.о.). Далее колонку промывали 6 к.о. исходного раствора и элюировали ^{90}Y 3М HNO_3 . В результате выход ^{90}Y составил 99%, а содержание ^{90}Sr во фракции ^{90}Y не превышало 10^{-4} %.

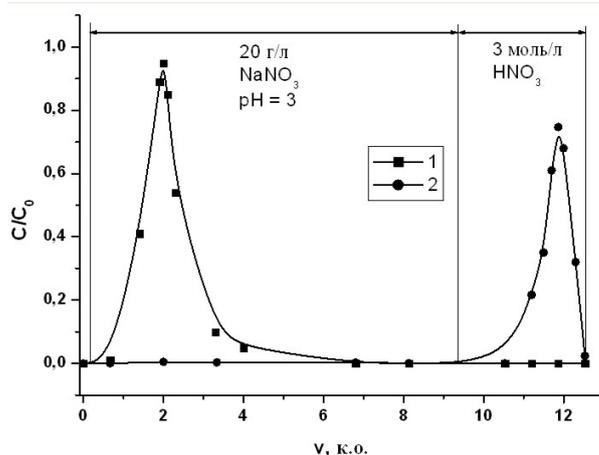


Рис. 2. Разделение пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ на колонке с ХМГК Микотон. Десорбция ^{90}Sr – 20 г/л NaNO_3 при pH=3; десорбция ^{90}Y – 3М HNO_3 .

В литературе есть сведения о возможности разделения щелочноземельных элементов и РЗЭ на сорбентах в присутствии различных комплексообразующих реагентов [9]. В качестве комплексооб-

разователей могут быть использованы растворы ЭДТА, молочной кислоты (*HLac*) и др. Влияние присутствия *HLac* на K_d стронция и иттрия исследовали в зависимости от концентрации комплексобразователя и pH раствора. Экспериментально показано, что при pH 10 и концентрациях $NaNO_3=5$ г/л и $NaLac=0.05$ моль/л K_d иттрия составил 10^2 мл/г, а стронция $2 \cdot 10^2$ мл/г. Для разделения пары ^{90}Sr и ^{90}Y исходный раствор, содержащий радионуклиды и 5 г/л $NaNO_3$, с pH 7 пропускали через колонку. Элюирование ^{90}Sr и ^{90}Y проводили раствором смеси 5 г/л $NaNO_3$ и 0.05 моль/л $NaLac$ при pH 10. В результате установлено, что ^{90}Y практически сразу вымывался из колонки, в то время как ^{90}Sr не элюировался.

Найденные условия совместной сорбции радионуклидов ^{90}Sr и ^{90}Y могут использоваться при определении ^{90}Sr в объектах окружающей среды, поскольку они обеспечивают селективное выделение пары $^{90}Sr/^{90}Y$ без нарушения радиоактивного равновесия. Традиционно используемые методы определения ^{90}Sr основаны на извлечении этого радионуклида с последующей двухнедельной выдержкой пробы до наступления равновесия с дочерним ^{90}Y [10]. На основании полученных результатов предложен экспрессный метод определения ^{90}Sr в растворах. Принцип метода заключался в следующем. Исходный раствор, содержащий радионуклиды, кондиционировали до pH 7 и пропускали через сорбционную колонку с ХМГК Микотон. В этих условиях обеспечивалась селективная сорбция обоих радионуклидов. В качестве элюента использовали растворы $NaNO_3$ или Na_2SO_4 с концентрацией до 5 г/л и pH 1 или растворы HNO_3 с концентрацией 1 моль/л. Содержание ^{90}Sr определяли по результатам измерений на спектрометре-радиометре «Quantulus 1220».

ВЫВОДЫ

1. Установлена эффективность использования ХМГК Микотон для проведения процессов выделения и концентрирования ^{90}Sr и ^{90}Y из растворов различного химического состава в динамическом режиме. Предложенный метод рекомендован для получения высокочистых препаратов ^{90}Y .

2. Разработан экспрессный метод определения ^{90}Sr при экологическом мониторинге.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность окружающей среды. М.: БИНОМ, 2006. 286 с.
2. Yost T.L., Fagan B.C., Allain L.R. Crown ether-doped sol-gel materials for strontium(II) separation // Anal. Chem. 2000. V. 72. № 21. P. 5516-5519.
3. Нестеров С.В. Краун-эфир в радиохимии. Достижение и перспективы // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 9. С. 840-855.
4. Muzzarelli R.A.A. Chitin. N.Y.: Pergamon Press, 1977. 305 p.
5. Tsezos M. The role of chitin in uranium adsorption by *R. Arrhizus* // Biotechn. Bioengin. 1983. V. 25. P. 2025-2040.
6. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Клеточная стенка грибов – оптимальная структура для биосорбции // Биополимеры и клетка. 1996. Т. 12. №4. С. 49-60.
7. Косяков В.Н., Яковлев Н.Г., Велешко И.Е., Горовой Л.Ф. Сорбция актиноидов на хитиновых сорбентах волокнистой структуры // Радиохимия. 1997. Т. 39. №. 6. С. 540-543.
8. Велешко А.Н., Кулюхин С.А., Велешко И.Е. и др. Сорбция радионуклидов композитными материалами на основе природного биополимера Микотон из растворов // Радиохимия. 2008. Т. 50. №. 5. С. 439-445.
9. Козлитин Е.А., Маслова Г.Б., Полякова Н.И. Извлечение и очистка радионуклидов стронция-89, бария-140, иттрия-91 и церия-141,144. I. Оценка условий разделения радионуклидов элютивным методом // Радиохимия. 1996. Т. 38. №. 5. С. 442-445.
10. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды. М.: МЗ СССР, 1980. 356 с.

ADSORPTION OF ^{90}Sr AND ^{90}Y ON BIOPOLYMER MYCOTON FOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT AND POSTRADIATION RECOVERY OF NATURAL AND INDUSTRIAL MEDIA

© 2011 I.E. Veleshko, K.V. Rozanov, A.N. Veleshko, E.V. Rumyantseva, N.A. Dmitrieva

NRC «Kurchatov Institute», Moscow

The development of radionuclides ^{90}Sr and ^{90}Y concentration and separation methods have been described in this paper. Distribution coefficients and processes conditions have been determined. It has been shown that maximum of K_d for ^{90}Sr and ^{90}Y have been reached in pH 9 and 3 correspondently. In the range of pH 1-2 both of them did not adsorb on Mycoton but at pH 7 K_d have been reached the same value ($\sim 10^3$ ml/g). Schedule of their separation and concentration and method of ^{90}Sr determination in environmental monitoring have been proposed.

Keywords: Strontium, yttrium, adsorption, biopolymer, chitin.

Veleshko Irina Evgenievna, Candidate of Chemistry, e-mail: veleshko@irtm.kiae.ru; *Rozanov Konstantin Valerievich*, e-mail: acaesar@bk.ru; *Veleshko Alexander Nikolaevich*, Candidate of Chemistry, e-mail: anv@irtm.kiae.ru; *Rumyantseva Ekaterina Vyacheslavovna*, Candidate of Chemistry, e-mail: voajny@mail.ru; *Dmitrieva Natalia Anatolievna*, Candidate of Biology, e-mail: ndmitr@irmrnt.kiae.ru