ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ГАММА-АКТИВНИХ НУКЛІДІВ У ЦЕОЛІТАХ

М.М.Стець

Ужгородський національний університет,
вул.Волошина 54, Ужгород, 88000

Експериментально досліджено сорбційну здатність сокирнитів (природні цеоліти Сокирницького родовища Закарпаття) на основі спектрометрії їх гамма-активності до і після контакту з водним розчином азотнокислого уранілу. Визначено одномірні (відносна активність, відносна питома активність, коефіцієнт концентрування) та двомірні (залежності вказаних вище величин від тривалості контакту "розчин + цеоліт", концентрації розчину, співвідношення "маса розчину/маса цеоліту") кількісні характеристики для Th-234, Pa-234m (ряд U-238), та U-235. Встановлено різний характер сорбції для вказаних нуклідів. Невисока природна активність сокирнитів та надійність фіксації в них сорбованих гамма-нуклідів сприяє можливості їх використання як носіїв аналітичної інформації для дослідження вмісту гамма-активних нуклідів у розчинах природного та техногенного типу.

Використання напівпровідникових детекторів гамма-випромінювання в гамма-спектрометричних комплексах дозволяє визначати (на рівні 10^{-8}–10^{-10} Кі/кг) широке коло гамма-активних нуклідів (ГАН): як таких, випромінювання яких входить у склад так званого природного гамма-фону, так і таких, що потрапили в довкілля внаслідок дії різних техногенних факторів. Однак існує ціла низка цікавих наукових та прикладних проблем, для яких інструментальні методи вимірів гамма-активності зразків вже недостатні. Підвищення чутливості методів за рахунок збільшення маси зразків або тривалості вимірів теж має межу. Класичним шляхом підвищення чутливості та пониження межі визначення методики є використання тих чи інших методів концентрування. Результати опублікованих розробок у цьому напрямку не зменшують актуальності отримання власного експериментального матеріалу. В зв'язку з цим було розпочато дослідження, до яких входять, зокрема:

– розробка методик дослідження сорбційних властивостей неорганічних та органічних сорбентів (глини, цеоліти, вугілля, смоли, бітуми) з використанням методів напівпровідникової гамма-спектрометрії;

– вибір основних кількісних характеристик для оцінки сорбційних властивостей досліджуваних об'єктів;

– розробка стандартних гамма-активних розчинів на основі U, Th, Cs та інших, які представляли б певною мірою можливі об'єкти дослідження (технічні, річкові та мінеральні води, технічні, в тому числі й хімічно агресивні розчини з різним ізотопним складом, в широкому діапазоні концентрацій радіоактивних ізотопів);

– розробка регламенту експериментальних досліджень сорбційних властивостей;

– вибір можливих задач на основі отриманих власних експериментальних даних.

Вибір та приготування зразків цеолітів. В ролі досліджуваного сорбента було використано зразки сокирниту. Сокирнит (цеолітовий туф Сокирницького родовища) являє собою подрібнену гірську породу, основним компонентом якої є цеолітний мінерал клиноптилоліт ($(K_2, Na_2, Ca)[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$). Було приготовлено зразки сокирниту зернистістю менше 0,1 мм, по 10 г кожний.

Вибір та приготування радіоактивних розчинів. В ролі стартового радіоактивного розчину був використаний розчин азотнокислого уранілу

$(UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O,\ n = 2 \div 6)$, з якого, в свою чергу, були виготовлені розчини різних концентрацій шляхом розчинення їх дистильованою водою. Отримане значення pH = 1 ÷ 1,5.

Вибір та реалізація схеми контакту "розчин + цеоліт". Із можливих схем контакту "розчин – сорбент" було вибрано статичну схему контакту (схема елюування). Тривалість контакту K була різною, від 1 до 44 годин. Маса зразків розчину, яка вступала в контакт з цеолітом, була різною, від 50 до 200 г.

Гамма-спектрометрія зразків. В ролі гамма-спектрометричного комплексу використовувався напівпровідниковий Ge(Li)-детектор ДГДК-100В на лінії з спектрометром SBS-40, який, крім аналізаторних функцій (виміру апаратурних гамма-спектрів (АГС)), здійснює обробку цих спектрів: пошук та ідентифікацію піків повного поглинання (ППП), ліній гамма-активних нуклідів, та власне гамма-активних нуклідів (ГАН).

На основі аналізу даних обробки отриманих АГС зразків цеолітів до і після контакту з радіоактивним розчином, зразків цих розчинів до і після контакту з цеолітом, в ролі аналітичних ГАН було вибрано Th-234 ($T_{1/2}$ = 24,1 діб; E = 63,3 КеВ), Pa-234m ($T_{1/2}$ = 1,17 хв; E = 1001,03 КеВ), як представники ряду U-238; U-235 ($T_{1/2} = 7{,}038 \cdot 10^6$ р; E = 143,78 КеВ), як представник ряду U-235.

Розрахунок кількісних характеристик. У програмі обробки АГС, яку здійснює спектрометр SBS-40, передбачено, зокрема, розрахунок інтенсивності I:

$$I = \frac{\Delta S_{ППП}}{T},$$

де: $\Delta S_{ППП}$ – площа піку повного поглинання ($ППП$); T – тривалість виміру.

На основі значень I, отриманих програмою, було розраховано:

$$A_{відн} = \frac{I}{M},$$

де $A_{відн.}$ – відносна питома активність; M – маса зразка;

$$КК = \frac{A_{відн}(ЦП)}{A_{відн}(РД)};$$

$$A_{відн}(ЦП) = \frac{I}{(M(ЦП) - M(ЦД))},$$

де $КК$ – коефіцієнт концентрування; (ЦД) – позначення для цеоліту до контакту; (РД) – позначення для розчину після контакту; (ЦП) – позначення для цеоліту після контакту;

Значення $A_{відн}$ та $КК$ було розраховано для кожної аналітичної лінії ГАН.

Експериментальне дослідження залежностей. Було досліджено такі залежності:

- залежність значень $A_{відн}$ та $КК$ від тривалості контакту "розчин+цеоліт";
- залежність значень $A_{відн}$ та $КК$ від концентрацій розчинів;
- залежність $A_{відн}$ та $КК$ від співвідношення "маса розчину/маса цеоліту".

Залежність значень $A_{відн}$ та $КК$ від тривалості контакту "розчин – цеоліт". Для оцінки залежності динаміки сорбції на конкретних зразках цеолітів, а також стійкості цеолітів при контакті з таким хімічно активним розчином, як азотнокислий уранил, було вибрано, а потім і реалізовано наступну шкалу тривалостей K контакту "розчин + цеоліт": K, год = 1; 2,5; 4; 22; 45.

Залежність значень $A_{відн}$ та $КК$ від концентрацій розчинів. Для оцінки сорбційної здатності конкретних зразків в залежності від концентрації ГАН в розчині (тобто їх питомих активностей) було вибрано шкалу відносних концентрацій A. Шкалу концентрацій A було розраховано на основі отриманих експериментально значень $A_{відн}$ для ліній 143,8 КеВ; 163,3 КеВ; 185,7 КеВ ГАН U-235. За "одиницю" цієї шкали було вибрано значення $A_{відн.}$ для розчину з найменшою гамма-активністю U-235. Вибір шкали концентрацій на основі даних спектрометрії звільняє від складної, а іноді і неможливої процедури визначення концентрації ГАН у розчинах із не зовсім

відомим або зовсім невідомим хімічним складом. Було вибрано та реалізовано такі точки шкали концентрацій A, відн. од. = 1,0; 2,07; 3,485.

Залежність $A_{відн}$ та KK від співвідношення "маса розчину/маса цеоліту". Співвідношення "маса розчину/маса цеоліту" є важливим параметром при дослідженні сорбційних здатностей, оскільки характеризує ємність сорбента для одного або кількох конкретних хімічних елементів або сполук (в нашому випадку ГАН), а також можливу тривалість експлуатації досліджуваного сорбента. Сорбент є також і об'єктом спектрометрії, для якої зручними є зразки невеликої маси. Для дослідження цієї залежності було вибрано та реалізовано таку шкалу співвідношення R (маса розчину/маса цеоліту) = 5; 10; 20, для M (ЦД) = 10 г.

Вибір значень *K, A, R.* Експериментальне дослідження вказаних вище залежностей було виконане для таких значень K, A, R:

- залежність значень KK від тривалості контакту "розчин + цеоліт" $A = 1$, $R = 5$;
- залежність значень KK від концентрації розчину: $K = 22$, $A = 1$;
- залежність KK від співвідношення "маса розчину/маса цеоліту": $A = 1$, $K = 22$.

Експериментальні залежності, описані вище, наводяться на рис. 1–3.

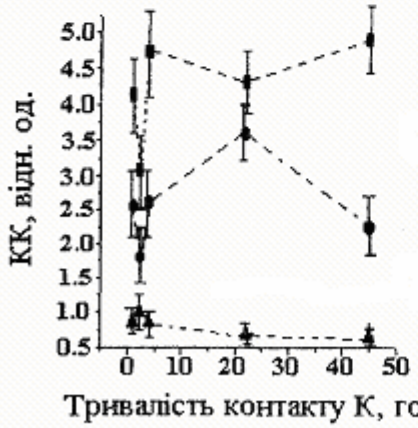

Рис. 1. Залежність коефіцієнта концентрування KK від тривалості контакту K для Th-234, Pa-234m, U-235. Тривалість одного виміру – 1 год. Відносна концентрація розчину $A = 1$; співвідношення R "маса розчину/маса цеоліту" = 5.

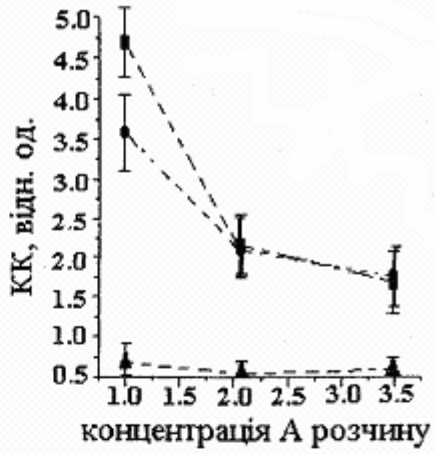

Рис. 2. Залежність коефіцієнта концентрування KK від концентрації розчину A для Th-234, Pa-234m, U-235. Тривалість одного виміру – 1 год. Тривалість контакту "розчин + цеоліт" K = 22 год; співвідношення R "маса розчину/маса цеоліту" = 5.

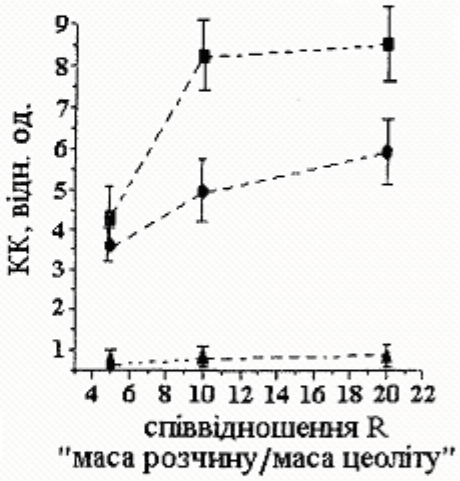

Рис. 3. Залежність коефіцієнта концентрування KK від співвідношення "маса розчину/маса цеоліту" R для Th-234, Pa-234m, U-235. Тривалість одного виміру – 1 год. Тривалість контакту "розчин + цеоліт" $K = 22$ год; відносна концентрація розчину $A = 1$. ■ – Th-234; ● – Pa-234m; ▲ – U-235.

Похибки. В експерименті по дослідженню сорбційних властивостей сокирнитів основними складовими сумарної похибки є, зокрема: статистична похибка внаслідок суттєво імовірнісної природи гамма-випромінювання атомного ядра та подальшої взаємодії цього випромінювання з матеріалом детектора; похибка на етапах ідентифікації *ППП* як гаусіана; похибка за рахунок неодно-

рідності матеріалу цеоліту; похибка в процесі підготовки зразків.

На всіх етапах підготовки до експерименту та його реалізації велику увагу було приділено їх стандартизації – дотриманню регламенту в максимально можливих за "жорсткістю" рамках.

Цикли повторних вимірів для оцінки сумарної похибки дозволяють дати її верхнє значення ±10%, що достатньо для етапів розробки методики.

Висновки. На основі отриманих експериментальних даних встановлено можливість дослідження сорбційних властивостей сокирнитів з використанням гамма-спектрометричного комплексу відділу фотоядерних процесів Інституту електронної фізики НАН України.

1. Невисока, на рівні природного гамма-фону, власна гамма-активність сокирнитів дає можливість для їх дослідження (та подальшого використання) для широкого діапазону ГАН.

2. Підтверджено сорбційну здатність сокирнитів для Th-234 та Pa-234m (ряд U-238). Цей факт може мати практичне значення.

3. Результати вимірів свідчать про неоднорідність сорбційних властивостей сокирниту на рівні ±20 %.

4. Зроблено висновок про певну незалежність сорбції ГАН від тривалості контакту "розчин + цеоліт". Це дозволяє використовувати сокирнити, як сорбенти, у динамічних потоках рідини.

5. Експериментально підтверджено різний характер сорбції для Th-234, Pa-234m, U-235, які, не зважаючи на приблизно однакове значення їх масових чисел (234 – 235), поводять себе як індивідуальні хімічні елементи, що знаходились в урані ще до контакту з сокирнитом.

Автор завдячує В.Т.Маслюку, І.І.Неболі, та В.І.Феделешу за допомогу у виконанні дослідження.

DETERMINATION OF GAMMA-ACTIVE NUCLIDES IN ZEOLITES

M.M. Stets

Uzhhorod National University,
54 Voloshyn St. 88000 Uzhhorod

The sorbability of sokyrnites (natural zeolites of the Sokyrnytsia deposit in Transcarpathia) was studied experimentally based on their gamma-activity spectrometry prior to and after the contact with the water solution of the uranile nitrate. The following parameters were obtained: one-dimensional (relative activity; relative specific activity; concentrating ratio); two-dimensional (the above quantities as functions of: solution+zeolite contact duration; solution concentration, solution-to-zeolite mass ratio) quantitative characteristics for Th-234, Pa-234m, (U-238 series), U-235. Different sorbtion character for the above nuclides was found. Low natural activity of sokyrnites and reliability of the sorbed gamma-nuclides fixation favors the possibility of their use as the carriers of analytical information for studying the content of gamma-active nuclides in the natural and technogenic-type solutions.