



УКРАЇНА

(19) UA (11) 97029 (13) C2

(51) МПК

G21F 9/28 (2006.01)

G21F 9/12 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ТОРІЮ-234 У МОРСЬКІЙ ВОДІ

1

(21) а201007258

(22) 11.06.2010

(24) 26.12.2011

(46) 26.12.2011, Бюл.№ 24, 2011 р.

(72) ГУЛІН СЕРГІЙ БОРИСОВИЧ, ГОРЕЛОВ ЮРІЙ СЕРГІЙОВИЧ, СІДОРОВ ІЛЛЯ ГЕННАДІЙОВИЧ

(73) ІНСТИТУТ БІОЛОГІЇ ПІВДЕННИХ МОРИВ ІМ. О.О. КОВАЛЕВСЬКОГО НАН УКРАЇНИ

(56) WO 2006/015564 A1, 16.02.2006.

Buesseler, K. O., Cochran, J. K., Bacon, M. P., Livingston, H. D., Casso, S. A., Hirschberg, D., Hartman, M. C., Fleer, A. P. Determination of Thorium Isotopes in Seawater by Nondestructive and Radiochemical Procedures. Deep-Sea Research.- 1992.- Vol/ 39, No. 7/8. – P. 1103-1114.

S.B. Gulín. Seasonal changes of ^{234}Th scavenging in surface water across the western Black Sea: an implication of the cyclonic circulation patterns. Journal

2

of Environmental Radioactivity. Volume 51, Issue 3, December 2000, Pages 335-347.

(57) Спосіб визначення концентрації торію-234 у морській воді, що включає прокачування досліджуваної проби води через два послідовно з'єднані дискові адсорбери, імпрегновані діоксидом марганцю, а також контроль ефективності вилучення торію-234, який відрізняється тим, що здійснюють радіометричне визначення вмісту торію-234 по його основному β -випромінюванню в адсорберах, причому кожний адсорбер працює у радіально-точному режимі, який забезпечують шляхом розміщення дискового адсорбера між діафрагмами, а досліджувану пробу води подають у центральну частину адсорбера за допомогою діафрагми із центральним отвором, потім її подають до периферії сорбуючої поверхні за допомогою діафрагми з периферійними прорізами.

Винахід стосується галузі радіаційної екології та біогеохімії і призначений для концентрування ^{234}Th з морської води й визначення його вмісту, що може бути використане для виміру швидкості седиментаційних процесів у морських водоймах.

Торій-234, що утворюється при розпаді урану-238, широко використовується як природний радіотрасер для виміру швидкості седиментаційних процесів у морському середовищі [1]. На відміну від ^{238}U , він проявляє сорбційну реактивність і накопичується завислою речовиною до високих рівнів. У результаті цього, а також через великі розходження періодів напіврозпаду ^{238}U (4,5 млрд. років) і ^{234}Th (24,1 діб), гравітаційний винос біогенної й літогенної суспензії з верхнього шару водної товщі викликає помітне відхилення вмісту торію-234 від рівноважного з ураном-238. Це дозволяє оцінювати інтенсивність седиментаційного переносу різних елементів у морському середовищі [2-4].

У сучасній океанології застосовують два основні способи концентрування ^{234}Th з морської води для наступного визначення його вмісту радіометричними методами: проточну сорбцію й адсорб-

ційне співосадження з використанням в обох випадках діоксиду марганцю як високоєфективного сорбуючого матеріалу [5].

Метод співосадження торію-234 діоксидом марганцю заснований на утворенні тонкодисперсної суспензії мікрочастин MnO_2 безпосередньо в оброблюваній пробі морської води за рахунок хімічної реакції між перманганатом калію й двохлористим марганцем, після чого завись разом з адсорбованим на ній торієм-234 відфільтровується на мембранні фільтри, а отримані тонкошарові препарати піддаються прямій радіометрії β -випромінювання ^{234}Th [5]. Це дозволяє визначати вміст ^{234}Th у порівняно невеликих об'ємах морської води (20 і менше літрів), що є основною перевагою даного методу. Однак при співосадженні немає можливості прямого контролю ефективності вилучення торію в кожній пробі, що часто призводить до незадовільної відтворюваності отриманих результатів [5]. Запропоновані методи такого контролю по атомно-адсорбційним вимірам кількості діоксиду марганцю, що залишається в ємностях для співосадження [6], або шляхом додання в пробу трасерів радіохімічного виходу, наприклад,

(13) C2

(11) 97029

(19) UA

^{229}Th або ^{230}Th [7], є непрямыми або вимагають додаткової радіохімічної обробки отриманих опадів і паралельного використання не тільки P- , але й α -детекторів (а іноді й мас-спектрометрів) для визначення активності цих трасерів [7].

Найближчим до способу, що заявляється, є метод проточної сорбції [див. Buesseler K.O., Cochran J.K., Bacon M.P., Livingston H.D., Casso S.A., Hirschberg D., Hartman M.C., Fleer A.P. Determination of thorium isotopes in seawater by non-destructive and radiochemical procedures // Deep-Sea Research.-1992. - Vol. 39, No. 7/8. - P. 1103-1114]. Відомий спосіб полягає в прокачуванні води через два послідовно з'єднаних адсорбери, виконані з волокнистого матеріалу, імпрегнованого мікрокристалами діоксиду марганцю. Активність адсорбованого ^{234}Th визначають методом прямої радіометрії по його гамма-випромінюванню без попереднього радіохімічного витягання із сорбуючої речовини, що є основною перевагою даного способу поряд з можливістю контролю ефективності сорбції торію по різниці його активності в першому й у другому адсорберах. Треба, однак, ураховувати, що для торію-234 основним є не гамма-, а бета-випромінювання. Причому, вихід у-квантів ^{234}Th з енергією 63,3 і 92,6 кеВ становить всього 3,8 і 5,4 %, відповідно. Це визначає необхідність обробки більших об'ємів морської води (> 1000 л) для надійного детектування торію-234 по його гамма-випромінюванню, що значно обмежує продуктивність даного способу, оскільки відбір проб води такого об'єму, особливо з великих глибин - досить трудомістка операція, що вимагає використання спеціальних пробовідбірників, включаючи автономні заглибні насоси [2, 5]. При цьому час, необхідний для обробки кожної проби, може бути досить значним, оскільки швидкість прокачування води через адсорбери становить, зазвичай, не більше 3-5 л/хв [2]. Крім того, для даного методу потрібні досить великі адсорбери з ефективним об'ємом 500 cm^3 і більше [2]. Така кількість сорбуючої речовини не може бути піддана прямій радіометрії в більшості сучасних γ -детекторів без його попередньої компактизації шляхом озолення або пресування під великим тиском [2, 5].

В основу винаходу, спосіб визначення концентрації торію-234 у морській воді, поставлена задача шляхом удосконалення технології підвищити ефективність вилучення торію-234 і продуктивність способу.

Поставлена задача вирішена тим, що концентрування торію-234, розчиненого в морській воді, виконують у послідовно з'єднаних адсорберах, що містять діоксид марганцю, й здійснюють пряму радіометрію адсорбованого ^{234}Th по його основному β -випромінюванню.

Для практичної реалізації такого підходу необхідно враховувати, що β -випромінювання має значно меншу проникаючу здатність у порівнянні з γ -квантами. У зв'язку із цим, для прямого β -радіометричного визначення вмісту торію ^{234}Th в адсорберах, їхня форма й розміри повинні бути вибрані таким чином, щоб мінімізувати ефект самопоглинання β -частинок у товщі сорбуючого матеріалу й забезпечити при цьому досить високу

ефективність сорбційного вилучення торію з морської води. Для рішення першої задачі найбільш прийнятними є адсорбери у вигляді тонкошарових дисків, що забезпечує оптимальну геометрію рахунку β -частинок накопиченого в них торію-234 з використанням газорозрядних, газопроточних і рідинно-сцинтиляційних детекторів, найбільш часто застосованих в океанологічній практиці. Разом з тим дискова форма адсорберів не є оптимальною для забезпечення високої ефективності сорбції в проточному режимі через малий час перебування елемента, що витягається, у тонкошаровому сорбуючому матеріалі. Для усунення цього недоліку пропонується використовувати дискові адсорбери не в проточному, а в радіально-точному режимі, при якому оброблювана проба надходить не на всю поверхню дискового адсорбера, а тільки в його центральну частину й потім протікає до периферії сорбуючого шару, значно збільшуючи час контакту з ним розчиненого торію. Конструктивно це досягається використанням вхідної й вихідної діафрагм, перша з яких має отвір у центральній частині для подачі води, а друга - прорізи по краях для зливу обробленого фільтрату (Фіг. 1).

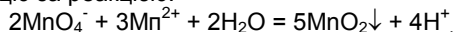
Винахід пояснюється ілюстраціями, де на Фіг. 1 наведена схема визначення концентрації торію-234 (С, Бк/л) у морській воді; на Фіг. 2 - установка для вилучення торію-234 з морської води.

Для реалізації способу автори вдосконалили дисковий адсорбер з метою здійснення сорбції в радіально-точному режимі. Адсорбер містить (див. Фіг. 1) верхню частину корпусу 1, вхідну діафрагму із центральним отвором 2, дисковий адсорбер 3, імпрегнований діоксидом марганцю, вихідну діафрагму 4 із прорізами по периферії, нижню частину корпусу 5. Білими пунктирними стрілками наведено напрямки радіальної протоки води через дисковий адсорбер.

Приклад реалізації способу.

Проби поверхневої води з акваторії Севастопольської бухти об'ємом 20 л відбирали в пластикові ємності. Для витягання торію-234 з морської води застосовували установку (див. Фіг. 2), що містить перистальтичний насос, послідовно з'єднані передфільтр 1 і адсорбери 2, 3. Стрілки вказують напрямки протоки води. На передньому плані: дисковий сорбент, імпрегнований MnO_2 (у чашці ліворуч), і поліпропіленова основа сорбенту до імпрегнування (у чашці праворуч), використана як передфільтр. У нижній частині вставки показаний корпус адсорбера в розібраному вигляді. За допомогою перистальтичного насоса воду прокачували через дисковий передфільтр для відділення завислої фракції торію, потім через два послідовно з'єднані дискові адсорбери, імпрегновані діоксидом марганцю, що призначені для концентрування розчиненого торію. Передфільтр і адсорбери мали однаковий діаметр (25 мм) і товщину (3-4 мм) і були виконані із пресованого поліпропіленового волокнистого матеріалу щільністю 0,33 г/см^3 . Номінальний розмір пор даного матеріалу складає близько 0,5 мкм. Для імпрегнування адсорберів діоксидом марганцю їх витримували в насиченому розчині перманганату калію, попередньо додавши в нього 25 %-ний водний розчин аміаку

як лужний буфер. Для кращого просочування волокнистого матеріалу адсорберів розчин нагрівали до 30-40 °C і витримували протягом 2-3 годин. Після цього додавали концентрований водний розчин двохлористого марганцю із розрахунку: 1 об'ємна частина $MnCl_2$ на 2 частини $KMnO_4$. При цьому по всій товщі поліпропіленового диска відбувалося утворення мікрокристалів діоксиду марганцю за реакцією:



Після набуття дисками темно-коричневого кольору (копір діоксиду марганцю), їх промивали дистильованою водою, витримували при кімнатній температурі до краплинно-сухого стану й поміщали в плексигласові корпуси адсорберів, що складаються із двох конусоподібних частин з нарізним з'єднанням (див. Фіг. 1). Кожна частина корпусу забезпечена патрубками для підведення води, або відводу фільтрату. Герметичність нарізного з'єднання досягається ущільнювальним кільцем, виконаним із хімічно стійкої гуми. У вхідній частині корпусу закріплена діафрагма із центральним отвором, а у вихідній частині корпусу - діафрагма з периферійними прорізами. Між цими діафрагмами міститься дисковий адсорбер.

Після прокачування всього об'єму проби, передфільтр і адсорбери витягали з корпусів і переносили в 20-мл поліетиленові флакони для рідинно-сцинтиляційної спектрометрії. У флакони з адсорберами додавали 1-2 мл 6М соляної кислоти й нагрівали до 50-60 °C. За таких умов діоксид марганцю повністю перетворювався в розчинений хлорид марганцю, а торій десорбувався. Потім у флакони додавали 15 мл сцинтиляційної рідини Optiphase-III (Великобританія) і проводили вимірювання вмісту торію-234 з використанням рідинно-сцинтиляційного аналізатора QUANTULUS-1220 (LKB Wallac, Фінляндія). Ефективність сорбції торію дисковими адсорберами розраховували за формулою:

$$E = 1 - \frac{R_B}{R_A},$$

де R_A і R_B - активність ^{234}Th у першому й другому адсорберах (Бк). Початкову концентрацію торію-234 у морській воді (Бк/л) визначали по рівнянню:

$$C = \frac{R_A}{E \cdot V},$$

де V - об'єм проби (л).

Апробація способу визначення концентрації торію-234 у морській воді, що заявляється, була виконана в акваторії Севастопольської бухти в різні сезони 2009 р. Це дало можливість провести вимір ^{234}Th при різному вмісті завислої речовини, обумовленому сезонною динамікою розвитку фітопланктону й надходження теригенної зависі з

береговим стоком. Дослідження показали, що при використанні дискових адсорберів зазначених розмірів досягається досить висока (> 65 %) ступінь витягання торію-234 з 20-літрових проб поверхневої води Чорного моря при його вихідній концентрації від $1,6 \cdot 10^{-3}$ до $2,2 \cdot 10^{-2}$ Бк/л, тобто у всьому діапазоні величин вмісту ^{234}Th , відомих для цієї водойми.

Переваги пропонованого способу полягають у тому, що, використовуючи порівняно невеликі об'єми проб (близько 20 л), можна контролювати ефективність витягання торію-234 без використання дорогих трасерів радіохімічного виходу й додаткової вимірювальної апаратури.

Джерела інформації:

1. U.S. GOFS. Sediment trap technology and sampling // U.S. Global Ocean Flux Study. Planning Report No. 10 °F the Working Group on Sediment Trap Technology and Sampling / Eds. G. Knauer, V. Asper. - Woods Hole (USA): WHOI, 1989.-94 p.

2. Buesseler K.O., Cochran J.K., Bacon M.P., Livingston H.D., Casso S.A., Hirschberg D., Hartman M.C., Fleer A.P. Determination of thorium isotopes in seawater by nondestructive and radiochemical procedures // Deep-Sea Research.-1992. - Vol. 39, No. 7/8.-P. 1103-1114.

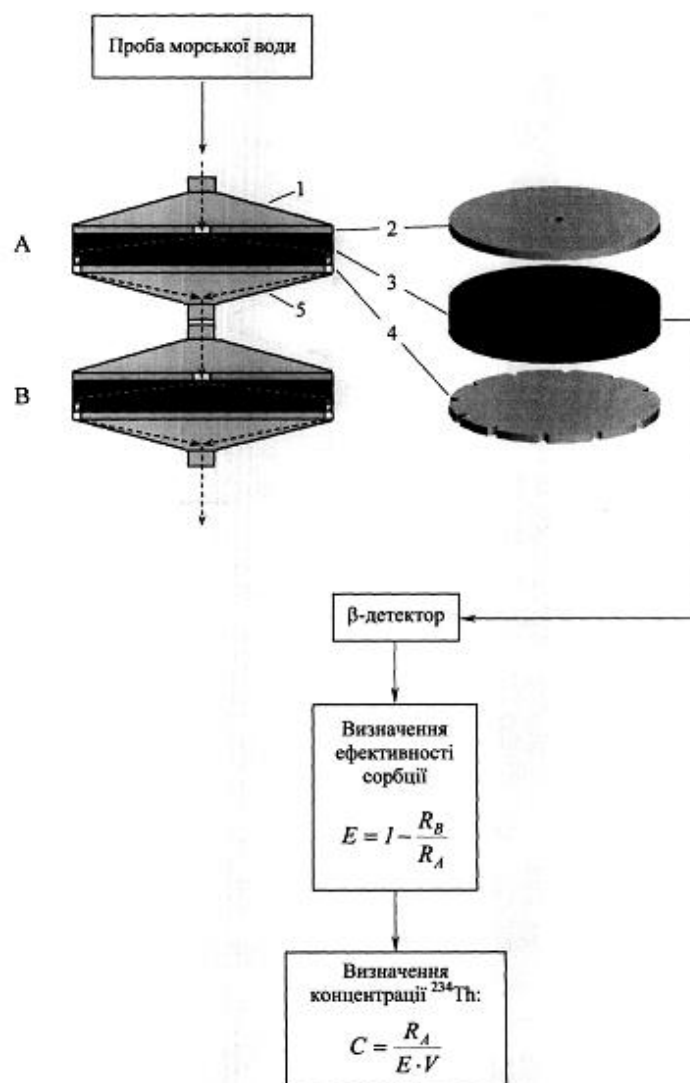
3. Gulín S.B. Seasonal changes of ^{234}Th scavenging in surface water across the western Black Sea: an implication of the cyclonic circulation patterns // Journal of Environmental Radioactivity.-2000. - Vol. 51, No. 3. - P. 7-19.

4. Waples J.T., Benitez-Nelson C, Savoye N., Rutgers van der Loeff M., Baskaran M., Gustafsson O. An introduction to the application and future use of ^{234}Th in aquatic systems // Marine Chemistry.-2006. - Vol. 100. - P. 166-189.

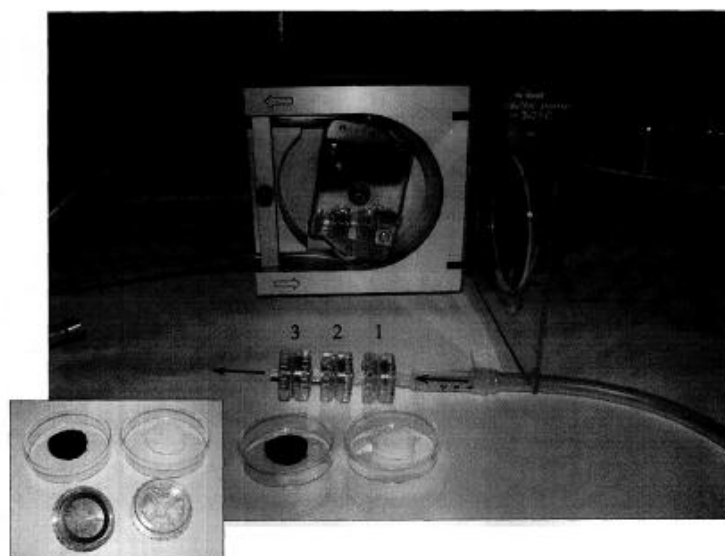
5. Rutgers van der Loeff M., Sarin M.M., Baskaran M., Benitez-Nelson C, Buesseler K.O., Charette M., Dai M., Gustafsson G., Masque P., Morris P.J., Orlandini K., Rodriguez y Baena A., Savoye N., Schmidt S., Turnewitsch R., Voge I., Waples J.T. A review of present techniques and methodological advances in analyzing ^{234}Th in aquatic systems // Marine Chemistry.-2006. - Vol. 100. - P. 190-212.

6. Buesseler K.O., Benitez-Nelson C, Rutgers van der Loeff M., Andrews J., Ball L., Crossin G., Charette M.A. An intercomparison of small-and large-volume techniques for thorium-234 in seawater // Marine Chemistry.-2001. - Vol. 74. - P. 15-28.

7. Pike S.M., Buesseler K.O., Andrews J., Savoye N. Quantification of Th-234 recovery in small volume seawater samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.-2005. - Vol. 263-P. 355-360.



Фиг. 1



Фиг. 2

