

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 0.179
ESJI (KZ) = 1.042
SJIF (Morocco) = 2.031

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2016 Issue: 1 Volume: 33

Published: 30.01.2016 <http://T-Science.org>

Igor Viktorovich Goloperov

Candidate of chemical sciences, Docent,
Department of Chemical and Food Technology,
Ukrainian Engineering and Pedagogical Academy,
Ukraine
goloperov_igor_viktorovich@ukr.net

Elena Aleksandrovna Belova

Candidate of chemical sciences, Docent,
Department of Chemical and Food Technology,
Ukrainian Engineering and Pedagogical Academy,
Ukraine
belovaalena@meta.ua

Aleksandr Nikolaevich Baklanov

Doctor of chemical sciences, Professor,
Head of the Department of Occupational Health and
Environmental Safety,
Ukrainian Engineering and Pedagogical Academy,
Ukraine
baklanov227@mail.ru

SECTION 9. Chemistry and chemical technology.

ULTRASOUND IN THE DETERMINATION CESIUM AND CESIUM-137 IN HIGHLY WATERS, BRINE AND SALT

Abstract: Studied the use of ultrasound in the determination of cesium in the highly mineralized waters, brines and salt: to convert the compounds of cesium in coprecipitated form and to intensify concentration in the coprecipitation of cupric ferrocyanide. Experimentally determine the factors intensifying exposure to ultrasound. Developed an express method of determination of cesium and cesium - 137. The detection limit of cesium - $2 \cdot 10^{-8}$ %, cesium-137 - $1 \cdot 10^{-13}$ Ku / kg.

Key words: ultrasound, brines, cesium-137, coprecipitation, hexacyanoferrates divalent valence copper.

Language: Russian

Citation: Goloperov IV, Belova EA, Baklanov AN (2016) ULTRASOUND IN THE DETERMINATION CESIUM AND CESIUM-137 IN HIGHLY WATERS, BRINE AND SALT. ISJ Theoretical & Applied Science, 01 (33): 64-68.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-01-33-13> **Doi:**  <http://dx.doi.org/10.15863/TAS.2016.01.33.13>

УЛЬТРАЗВУК В ОПРЕДЕЛЕНИИ ЦЕЗИЯ И ЦЕЗИЯ-137 В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДАХ, РАССОЛАХ И ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

Аннотация: Изучено применение ультразвука при определении цезия в высокоминерализованных водах, рассолах и поваренной соли: для перевода соединений цезия в соосаждаемые формы и для интенсификации концентрирования соосаждением на гексацианоферрате двухвалентной меди. Экспериментально установлены определяющие факторы интенсифицирующего воздействия ультразвука. Разработана экспрессная методика определения цезия и цезия - 137. Предел обнаружения цезия - $2 \cdot 10^{-8}$ %, цезия-137 - $1 \cdot 10^{-13}$ Ку/кг.

Ключевые слова: ультразвук, рассол, цезий-137, гексацианоферрат двухвалентной меди.

Введение. Прямое определение цезия и цезия-137 в водах, рассолах и поваренной соли с использованием даже таких высокочувствительных методов анализа как пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия и бета-спектрометрия не представляется возможным ввиду их незначительного содержания в анализируемых объектах [1, 2].

Применение гамма-спектрометрии, обладающей экспрессностью и достаточной

чувствительностью (10^{-10} Ку/кг), для определения цезия-137 ограничено высокой стоимостью аппаратуры и большой погрешностью анализа (более 50%), в то время как при использовании радиохимического метода погрешность определения составляет всего лишь 10% [1, 2].

В связи с чем, применяют предварительно е концентрирование, в качестве которого наиболее целесообразно использование сорбции или соосаждения [3, 4].

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.179	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 1.042	
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

Применение сорбции на синтетических ионитах требует значительного количества ионитов 7-10 г на 1 дм³, что вызывает необходимость во избежание самопоглощения и саморассеяния бета-излучения при определении цезия-137, использовать дополнительное выделение цезия-137 на носителе -двойной соли иодидов сурьмы и цезия, что значительно усложняет анализ и делает невозможным определение валового цезия [5, 6].

На концентрирование цезия соосаждением на неорганических коллекторах, в частности карбонате кальция и сульфате бария мешающее влияние оказывает хлорид натрия в концентрации свыше 30 г/дм³ [4].

Концентрирование соосаждением на гетерополисоединениях, например, на фосфорномолибденовой кислоте или вольфрамофосфате аммония требует значительных количеств коллектора, более 10

ммоль/дм³ и кроме, того на степень соосаждения мешающее влияние оказывают ионы натрия в концентрации более 0,1 моль/дм³. Процесс отделения осадков солей гетерополисоединений усложнен вследствие того, что частицы сорбента крайне плохо отстаиваются и фильтруются, центрифугирование затруднено ввиду больших объемов растворов [6].

Для соосаждения цезия-137 при анализе пищевых продуктов используются ферроцианиды никеля или кобальта [1], при анализе морской воды - ферроцианид меди [2]. Однако, степень извлечения цезия-137 не превышала 92 %.

Цезий в растворах поваренной соли, рассолах и высокоминерализованных водах находится в связанной форме, преимущественно с гуминовыми и фульвокислотами, что затрудняет его количественное концентрирование сорбцией и соосаждением (табл.1) [1].

Таблица 1

Результаты определения цезия.

Объект анализа	Введено Cs, · 10 ⁻⁷ %	Найдено Cs · 10 ⁻⁷ , % / Sr(p=0,95, n=6)					
		Без обработки	С кипячением с переульфатом аммония в кислой среде	С УЗ обработкой 22 кГц, 7 Вт/см ² , 3 мин	С УЗ обработкой 22 кГц, 2 Вт/см ² , 2 мин в присутствии H ₂ O ₂	С УЗ обработкой 22 кГц, 7 Вт/см ² , 3 мин при насыщении пробы CO ₂	С УЗ обработкой 22 кГц, 2 Вт/см ² , 2 мин в присутствии H ₂ O ₂ при насыщении и пробы CO ₂
Поваренная соль ГП «Артемсоль»	0	-	-	-	-	-	-
	2,00	2,07 /0,03	1,76 /0,09	1,86 /0,06	1,90 /0,05	1,87 /0,07	2,06 /0,05
Поваренная соль Генич. солезавод	0	4,26 /0,03	8,97 /0,08	9,26 /0,05	9,31 /0,05	4,29 /0,06	5,31 /0,05
	2,00	6,11 /0,04	10,45/0,09	11,19/0,06	11,29/0,06	6,19/0,06	7,27/0,06
Поваренная соль Генич. солезавод*	0	4,26 /0,03	8,76 /0,08	4,35 /0,05	9,31 /0,05	4,29 /0,06	5,31 /0,05
	2,00	6,11 /0,04	10,58/0,09	6,29/0,06	11,29/0,06	6,19/0,06	7,27/0,06
Рассол, Славянский солезавод	0	3,81 /0,04	9,43 /0,09	9,66 /0,06	9,68 /0,06	3,96 /0,06	5,76 /0,06
	2,00	5,75 /0,03	11,55/0,08	11,70/0,07	11,73/0,07	6,01/0,07	7,88/0,07
Вода, Сиваш, район Генич. солезавода	0	1,88 /0,05	6,04 /0,09	6,34 /0,06	6,46 /0,06	2,06 /0,06	2,76 /0,06
	2,00	4,01 /0,04	7,85 /0,08	8,43/0,07	8,59/0,07	3,09/0,07	4,81/0,07

* с радиопротектором

Для перевода металлов в ионные формы используется кипячение растворов проб в течение 40 мин с сильными окислителями (H₂SO₄-(NH₄)₂S₂O₈, HNO₃, H₂SO₄-KMnO₄, что удлиняет и усложняет анализ, увеличивает риск загрязнения растворов проб примесями цезия из используемых реагентов [1].

При анализе поваренной соли для перевода соединений свинца, меди, кадмия, ртути, цинка и мышьяка в соосаждаемые формы и для интенсификации концентрирования соосаждением используется воздействие ультразвука (УЗ), что способствует повышению экспрессности, чувствительности и улучшению метрологических характеристик анализа [1].

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.179	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 1.042	
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

Целью работы является исследование возможности использования воздействия УЗ для перевода соединений цезия в соосаждаемые формы, а также для интенсификации процессов концентрирования цезия.

Экспериментальная часть. Валовое содержание цезия определяли атомно-эмиссионным методом в пламени «ацетилен-воздух» при длине волны 852 нм на спектрометре ААС-3 (Германия). Цезий-137 определяли на бета-радиометре Руб-01П (Россия) с детектором БДЖБ-06П (Россия). УЗ обработку растворов проводили с использованием модернизированного ультразвукового диспергатора УЗДН-1М с набором магнитоотрицательных излучателей, позволяющих вести обработку растворов частотой 15-47 кГц, интенсивностью от 0,5 до 25 Вт/см². Для отделения осадков от раствора использовали центрифугу Т-23 (6000 об/мин). Опыты проводились в реакторе с водяной рубашкой при температуре (20±1) °С. Применяли

бидистиллированную воду и реактивы квалификации не ниже х.ч. Интенсивность УЗ определяли расчетным и экспериментальным методами [1].

Анализируемые растворы поваренной соли обрабатывали УЗ частотой 18-44 кГц, интенсивностью 4-15 Вт/см² в течение времени 0,5-5,0 мин. В полученном растворе устанавливали содержание цезия атомно-эмиссионным методом после выделения цезия соосаждением на гексацианоферрате двухвалентной меди [4]. Причем, для повышения чувствительности определения цезия, в анализируемый раствор вводили хлорид натрия до 30 г/дм³, согласно рекомендаций приведенных в [1].

Результаты и их обсуждение. В результате опытов установлено, что оптимальными параметрами УЗ являются: частота 18-44 кГц, интенсивность более 7 Вт/см² в течение времени более 3 мин (табл.2).

Таблица 2

Влияние параметров ультразвука на степень разрушения органических соединений цезия.

Интенсивность УЗ, Вт/см ²	Степень разрушения орг. соед. Cs, %	Частота УЗ, кГц	Степень разрушения орг. соед. Cs, %	Время возд. УЗ, мин.	Степень разрушения орг. соед. Cs, %
4	67	15	95	0,5	84
5	85	18	98	1	93
6	94	20	98	2	96
7	98	44	98	3	99
8	98	45	96	4	99
9	98	47	94	5	99

Однако, при анализе поваренной соли с радиопротектором (содержание Fe₄[Fe(CN)₆]₃ - 1%), перевода цезия в соосаждаемые формы воздействием только одного УЗ, даже интенсивностью 15 Вт/см² достичь не удастся (табл.1). В связи с чем, изучено ведение процесса в присутствии окислителей. В качестве окислителей изучено действие азотной кислоты, перекиси водорода (30%), смеси перекиси

водорода и азотной кислоты (1:1) и смеси азотной и соляной кислот (1:3), рекомендуемых для интенсификации пробоподготовки воздействием микроволнового облучения [8]. Как следует из табл.3, положительный эффект наблюдался при ведении процесса в присутствии всех вышеприведенных окислителей.

Таблица 3

Влияние окислителей на степень извлечения цезия.

Объект анализа	Найдено Cs · 10 ⁻⁷ , % / Sr(p=0,95, n=6)				
	Без окислит.	HNO ₃	H ₂ O ₂	HNO ₃ +H ₂ O ₂	HNO ₃ +HCl
Поваренная соль Генич. солезавод	4,26 /0,03	9,29/0,05	9,31/0,05	9,39/0,06	9,36/0,06
Поваренная соль Генич. солезавод*	4,26 /0,03	9,31/0,06	9,31/0,05	9,37/0,06	9,35/0,06
Рассол, Славянский солезавод	3,81/0,04	9,71/0,06	9,68/0,06	9,74/0,07	9,70/0,07
Вода, Сиваш, район Генич. солезавода	1,88 /0,05	6,42/0,06	6,46/0,06	6,51/0,07	6,44/0,07

* с радиопротектором

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 0.179
ESJI (KZ) = 1.042
SJIF (Morocco) = 2.031

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940

При этом, для количественного извлечения цезия необходимо на 1 дм³ раствора пробы не менее 10 см³ азотной кислоты или 5 см³ перекиси водорода или такое же количество смеси перекиси водорода и азотной кислоты или смеси азотной и соляной кислот. Таким образом, оптимальным является введение перекиси водорода. Использование воздействия УЗ в присутствии перекиси водорода позволяет количественно перевести цезий в сосаждаемые формы и улучшить метрологические характеристики анализа, при этом интенсивность УЗ может быть уменьшена с 7 до 2 Вт/см² (табл.1).

В оптимальных условиях степень сосаждения цезия достигает 92 % и ее не удается повысить увеличением количества коллектора и времени контакта осадка с раствором [4].

Для повышения степени сосаждения использовано воздействие УЗ. Параметры ультразвука: частота 20-44 кГц, интенсивность 2 Вт/см², время воздействия 30 с подбирались экспериментально (табл.4). При этом степень сосаждения повышается до 98-99 %. Количество коллектора может быть уменьшено в 5 раз.

Таблица 4

Влияние параметров ультразвука на степень сосаждения цезия.

Интенсивность УЗ, Вт/см ²	Степень сосаждения Cs, %	Частота УЗ, кГц	Степень сосаждения Cs, %	Время возд. УЗ, с.	Степень сосаждения Cs, %
0,5	36	15	80	10	76
1	88	18	92	15	80
2	98	20	99	20	83
4	98	44	99	25	90
5	99	45	90	30	98
6	98	47	87	35	99

Для установления определяющего фактора воздействия УЗ использовали ведение процесса в условиях невозможности протекания звукохимических реакций (насыщение пробы СО₂) при постоянной температуре [7]. В результате опытов установлено, при переводе цезия в сосаждаемые формы определяющим фактором интенсифицирующего действия УЗ является протекание звукохимических реакций, а при интенсификации концентрирования сосаждением - перемешивающее и диспергирующее действие УЗ (табл.1).

Таким образом, установлено, что применение УЗ пробоподготовки при определении цезия в высокоминерализованных водах, рассолах и поваренной соли позволяет повысить экспрессность, снизить предел обнаружения и улучшить метрологические характеристики анализа.

Разработана методика определения цезия и цезия-137 в высокоминерализованных водах, рассолах и поваренной соли.

Методика определения цезия и цезия-137 в высокоминерализованных водах, рассолах и поваренной соли.

Навеску поваренной соли 100,00 г растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем раствора до 1000 см³(при анализе рассолов приливают количество рассола,

содержащее 100 г хлорида натрия, а при анализе высокоминерализованных вод берут 1000 см³ пробы воды), приливают 5 см³ перекиси водорода (30 %). Опускают магнитострикционный излучатель и воздействуют УЗ частотой 22 кГц, интенсивностью 2 Вт/см² в течение 3 мин. Приливают 1 см³ азотной кислоты (5 моль/дм³), 2 см³ раствора меди азотнокислой (2 моль/дм³), 3 см³ раствора ферроцианида калия (2 моль/дм³). Опускают магнитострикционный излучатель и воздействуют УЗ частотой 22 кГц, интенсивностью 2 Вт/см² в течение 30 с. Осадок от раствора отделяют сифонированием и центрифугированием. Осадок высушивают при температуре 50 °С, после охлаждения до комнатной температуры взвешивают, переносят в кювету бета-радиометра и определяют активность при времени измерения количества импульсов в течение 100 с. Для определения валового содержания цезия осадок растворяют в 6 см³ соляной кислоты (1:1) при нагревании, приливают 1,5 см³ раствора хлорида натрия и разбавляют бидистиллированной водой до 10 см³. Определение ведут атомно-эмиссионным методом при длине волны 852 нм в пламени ацетилен-воздух.

Предел обнаружения цезия - 2·10⁻⁸ %, цезия-137 - 1·10⁻¹³ Ку/кг.

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.179	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 1.042	
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

Правильность определения цезия проверяли методом добавок на растворах проб поваренной соли, рассолах и высокоминерализованных водах (табл. 1).

Правильность определения цезия -137 проверяли, сравнивая полученные результаты с результатами гамма-спектрального анализа (табл. 5).

Таблица 5

Результаты определения цезия-137 разработанным и гамма-спектральным методами.

Объект анализа	Найдено цезия-137, Бк/кг(n=6, p=0,95)	
	Гамма-спектральным метод.	Разработанным метод.
Поваренная соль ГП «Артемсоль»	4,59± 0,56	4,81± 0,33
Поваренная соль Генич. солезавод	12,95± 1,63	13,51± 0,93
Рассол, Славянский солезавод	23,05± 3,96	24,57± 1,78
Вода, Сиваш, район Генич. солезавода	43,11± 5,25	42,81± 2,92

Выводы. Изучено применение УЗ при определении цезия в высокоминерализованных водах, рассолах и поваренной соли: для перевода соединений цезия в сосаждаемые формы и для интенсификации концентрирования сосаждением на гексацианоферрате двухвалентной меди. Экспериментально установлено, что определяющим фактором интенсифицирующего воздействия УЗ при переводе цезия в сосаждаемые формы является протекание звукохимических реакций, а при интенсификации концентрирования

сосаждением - перемешивающее и диспергирующее действие УЗ. Разработана экспрессная методика определения цезия и цезия - 137, основанная на сосаждении цезия на гексацианоферрате двухвалентной меди с ультразвуковой интенсификацией процесса. В полученном концентрате цезий определяли атомно-эмиссионным методом при длине волны 852 нм в пламени ацетилен-воздух, а цезий-137с использованием бета-радиометра. Предел обнаружения цезия - $2 \cdot 10^{-8}\%$, цезия-137 - $1 \cdot 10^{-13}$ Ку/кг.

References:

1. Baklanov OM, Avdeenko AP, Chmilenko FO, Baklanova LV (2011) Analitichna khimiya kukhonnoї soli ta rozsoliv: Monografiya-Kramators'k: Vid. DDMA, 2011. – 282 p.
2. (2013) GOST 32161-2013 Produkty pishchevye. Metod opredeleniya soderzhaniya tseziya Cs-137.
3. Epov Vladimir N, Lariviere Dominic, Reiber Karen M, Evans Douglas R, Cornett Jack R (2004) Extraction and determination of Cs in natural waters by ICP-MS after ion exchange separation // Anal. Atom. Spectrom. N 9, 2004, t.19, pp.1225-1229.
4. Plyushchev VE, Stepin BD (1975) Analiticheskaya khimiya rubidiya i tseziya.- Moscow: Nauka, 1975. - 224 p.
5. Remez VP (2015) Kontsentrirovanie radiotseziya sorbentom ANFEZh // Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy.- 2015.- t.9, Vyp. 6.- pp. 783-788.
6. Plyushchev VE, Stepin BD (2014) Khimiya i tekhnologiya soedineniy litiya, rubidiya i tseziya.- Moscow: Khimiya, 2014.- 414 p.
7. Margulis MA (1986) Zvukokhimicheskie reaktzii i sonolyuminestsentsiya. – Moscow: Khimiya, 1986. – 288 p.
8. Karpov YA (2012) Metody probotbora i probopodgotovki.- Moscow: BINOM, 2012.- 243 p.

