

**ТОНКОСЛОЙНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА МАРГАНЦА НА РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ РАДИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

**Семенищев В.С., Титова С.М., Оглезнева В.Ю., Куляшова Е.Н., Филинкова В.К.**  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия  
e-mail: vovius82@mail.ru

**Ключевые слова:** радий, диоксид марганца, питьевая вода, сорбция.

*В работе исследована возможность применения серии тонкослойных сорбентов, содержащих диоксид марганца на различных плоских полимерных носителях: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), биаксиально-ориентированная полипропиленовая плёнка (БОПП), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), триацетатцеллюлоза (ТАЦ). Показано, что все сорбенты достаточно хорошо извлекают радий из низкосолевых растворов, однако в случае высокосолевых растворов удельное содержание марганца на поверхности сорбента становится существенным фактором, влияющим на сорбцию радия. Наилучшие сорбционные свойства были характерны для сорбентов на основе ПЭ и ТАЦ. При этом из-за пористой структуры ТАЦ на сорбенте  $MnO_2$ -ТАЦ происходила диффузия радия вглубь сорбента, что приводило к ухудшению энергетического разрешения получаемых альфа-спектров. Таким образом, наиболее перспективным сорбентом для анализа радия в природных водах был признана диоксид марганца на полиэтилене ( $MnO_2$ -ПЭ).*

**THIN-LAYER SORBENTS BASED ON MANGANESE DIOXIDE ON VARIOUS POLYMER CARRIERS FOR ANALYSIS OF RADIUM IN NATURAL WATERS**

**Semenishchev V.S., Titova S.M., Oglezneva V.Yu., Kulyashova E.N., Filinkova V.K.**  
First President of Russia B.N. Yeltsin Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia  
e-mail: vovius82@mail.ru

**Key words:** radium, manganese dioxide, drinking water, sorption

*In this work, we studied the possibility of using a series of thin-layer sorbents containing manganese dioxide on various flat polymer supports: polyethylene (PE), polypropylene (PP), biaxially oriented polypropylene film (BOPP), polyethylene terephthalate (PET), cellulose triacetate (CTA). It was shown that all sorbents adsorb radium well from low-salt solutions; however, in the case of high-salt solutions, the specific manganese content on the sorbent surface becomes a significant factor affecting radium sorption of. The sorbents based on PE and CTA have shown the best sorption properties. At the same time, due to the porous structure of the CTA in the  $MnO_2$ -CTA sorbent, radium diffused deep into the sorbent that led to a decrease of the energy resolution of the obtained alpha spectra. Thus, manganese dioxide on polyethylene ( $MnO_2$ -PE) was recognized as the most promising sorbent for the analysis of radium in natural waters.*

**ВВЕДЕНИЕ**

Диоксид марганца ( $MnO_2$ ) – хорошо известный материал, который используется в качестве сорбента для отделения широкого спектра элементов от водных сред. В методах разделения диоксид марганца может использоваться непосредственно в виде порошкообразного осадка, однако обычно он образует очень мелкие осадки, что затрудняет его отделение от водной фазы и делает невозможным его использование при разделении в

режиме хроматографии. Поэтому был разработан ряд композиционных материалов, содержащих  $MnO_2$ . Среди наиболее часто возможных связующих или матриц для диоксида марганца можно выделить  $SiO_2$ , активированный уголь, альгинатные материалы, метилметакрилат, пенополиуретан, волокнистые материалы, ионообменные смолы, а также плоские пленки. С точки зрения анализа изотопов радия в природных водах, наиболее интересным вариантом являются тонкослойные сорбенты, нанесенные на плоские носители, поскольку благодаря своей форме они дают возможность измерять альфа-излучающие изотопы непосредственно в сорбенте. В качестве таких материалов известны сорбенты на основе полиамидных дисков. В данной работе исследована возможность сорбции радия на оксидномарганцевых сорбентах, синтезированных на ряде полимерных плоских носителей.

## МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве носителей взяты наиболее распространенные плоские материалы – полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), биаксиально-ориентированная полипропиленовая пленка (БОПП), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), триацетатцеллюлоза (ТАЦ). Образцы были обезжирены промывкой в 1 М NaOH. В качестве исходного сырья для ТАЦ была взята черно-белая фотопленка. Фотоэмульсию и желатин с пленки триацетатцеллюлозы отмывали губкой с 2М раствором NaOH, после чего промывали дистиллированной водой. После очистки пленку ТАЦ сушили на воздухе при комнатной температуре. После предварительной подготовки пленки были выдержаны в кислом растворе перманганата калия, после чего отмыты дистиллированной водой до исчезновения розовой окраски в промывном растворе и высушены на воздухе при комнатной температуре. Во всех случаях концентрация  $KMnO_4$  составляла 0,1 моль/л, исходное значение pH раствора находилось в диапазоне 1,5–1,7, при этом после синтеза значение pH повышалось незначительно, не более 0,1 ед.

Для определения содержания диоксида марганца образцы сорбентов известной площади выщелачивали 1М HCl в течение 1 недели до полного растворения диоксида марганца, наличие которого контролировали по цвету образца. Концентрацию марганца в полученном растворе определяли на масс-спектрометре NexION 350 (Perkin Elmer, США) без предварительной пробоподготовки. Полученный результат пересчитывали на удельное содержание диоксида марганца ( $мкг/см^2$ ). Относительная погрешность определения концентрации марганца не превышала 4 %. Полученные значения содержания  $MnO_2$  на поверхности носителей приведены в табл. 1.

**Табл. 1.** Содержание диоксида марганца на поверхности плоских носителей после экспозиции в растворе перманганата калия

Носитель	Содержание $MnO_2$ на поверхности носителя, $мг/см^2$
Полиэтилен (ПЭ)	12,5
Триацетатцеллюлоза (ТАЦ)	186,2
Полипропилен (ПП)	3,3
Биаксиально-ориентированный полипропилен (БОПП)	1,8
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	3,8

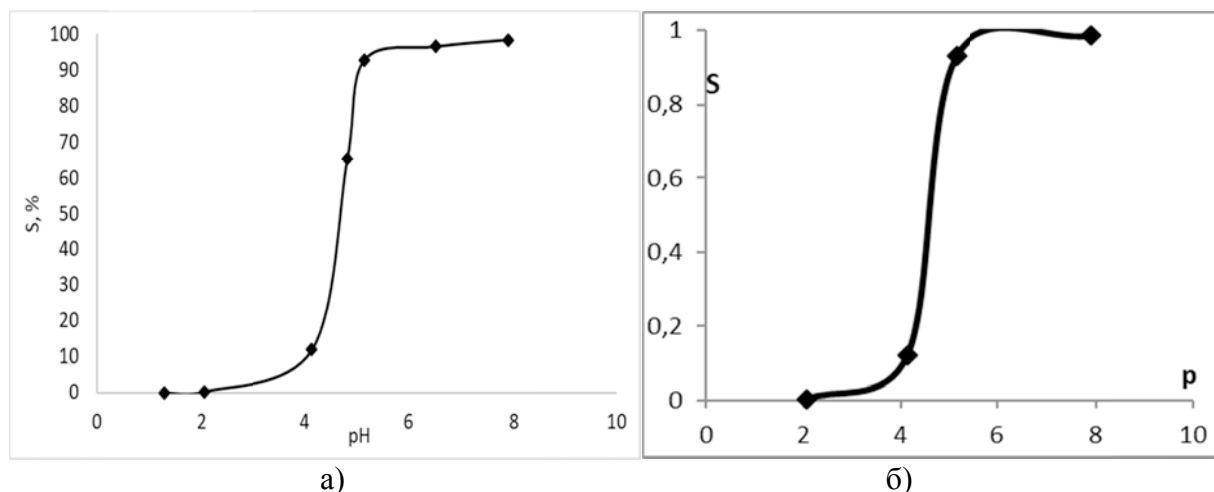
Сорбционные эксперименты проводили с использованием препарата короткоживущего радия-223 ( $T_{1/2} = 11,43$  сут), для получения которого был создан изотопный генератор на основе колонки с сорбентом Lewatite TP260, представляющий собой слабокислотный макропористый катионит с хелатными аминотетраацетатными группировками. При этом

актиний-227 был сорбирован на колонке, а радий-223 десорбировали 0,01 М раствором соляной кислоты.

Поскольку при модифицировании полимерных пленок происходит нанесение слоя диоксида марганца с двух сторон, для проведения спектрометрических измерений было важно организовать процесс сорбции так, чтобы оказалась задействована только одна сторона сорбента. В 100-мл флакон заливали необходимый объем раствора. Под крышку флакона помещали диск образца тонкослойного сорбента на основе диоксида марганца, после чего крышку с образцом сорбента закручивали с таким расчетом, чтобы края диска строго ложились на горловину флакона и обеспечивали герметичность системы. При этом площадь доступной поверхности сорбентов во всех случаях составляла  $4 \text{ см}^2$ . Затем флакон с раствором и сорбентом переворачивали кверху дном, закрепляли магнитами на шейкере с регулируемой скоростью вращения, отмечали время начала сорбции и включали перемешивание. После завершения заданного времени контакта фаз шейкер останавливали, флакон с раствором и сорбентом переворачивали вниз дном, давали раствору стечь, извлекали образец сорбента, промывали его струей дистиллированной воды, сушили на воздухе в течение нескольких минут и измеряли на альфа-бета-радиометре УМФ-2000 и на альфа-спектрометре Мультирад-АС. По альфа-спектрам проводили определение степени сорбции радия, а также энергетического разрешения альфа-спектра по величине полной ширины пиков на половине высоты (ШППВ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как правило, в случае неорганических сорбентов наиболее важной характеристикой, влияющей на сорбцию ионов, является значение pH раствора. На рис. 1 представлены зависимости степени сорбции радия от pH на сорбенте  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ. В эксперименте объем раствора составлял 20 мл, время сорбции – 1 неделя.



**Рис. 1.** Зависимость степени сорбция радия-223 сорбентом  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ от pH раствора, полученная на растворах на основе дистиллированной воды (а), водопроводной воды (б).

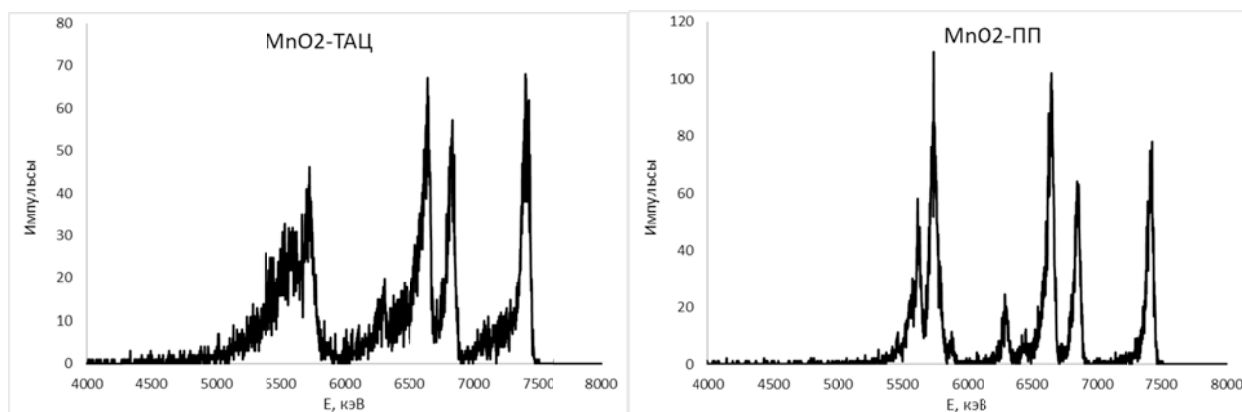
Из рис. 1 видно, что зависимость носит классический S-образный характер, при этом максимум сорбции наблюдается при  $\text{pH} > 5,5-6$ . Поскольку сорбирующей фазой для всех остальных синтезированных сорбентов является также диоксид марганца, можно ожидать, что для остальных сорбентов данная зависимость должна носить аналогичный характер. Таким образом, во всех дальнейших экспериментах по сорбции радия-223 pH растворов устанавливали в диапазоне 6–7.

Далее было определено влияние типа полимерного носителя на сорбцию радия-223. Было приготовлено 5 растворов, содержащих радий-223,  $\text{pH} = 6-7$ , объем растворов = 10 мл. Образцы сорбентов приводили в контакт с растворами, время сорбции составляло 3 суток. В

табл. 2 приведены значения степени сорбции радия и ШППВ для соответствующих альфа-пиков. На рис. 2 приведены альфа-спектры сорбентов после сорбции радия-223.

**Табл. 2.** Параметры сорбции радия-223 тонкослойными сорбентами на основе диоксида марганца из бессолевого раствора, pH = 6–7

Сорбент	S, %	ШППВ, кэВ
MnO <sub>2</sub> -ТАЦ	80,3	90,4
MnO <sub>2</sub> -ПП	85,9	52,9
MnO <sub>2</sub> -ПЭТФ	82,1	46,3
MnO <sub>2</sub> -ПЭ	84,1	50,7
MnO <sub>2</sub> -БОПП	89,6	55,1



**Рис. 2.** Примеры альфа-спектров тонкослойных сорбентов на основе диоксида марганца после сорбции радия-223.

Полученные результаты показали, что в целом все исследованные тонкослойные сорбенты обладают примерно сходными сорбционными характеристиками: степень сорбции для всех сорбентов находилась в пределах 80–90 %. В то же время энергетическое разрешение для сорбентов MnO<sub>2</sub>-ПП, MnO<sub>2</sub>-БОПП, MnO<sub>2</sub>-ПЭ и MnO<sub>2</sub>-ПЭТФ было также примерно одинаковым: ШППВ составило от 46 до 55 кэВ, что довольно близко к минимально возможной величине для данного спектрометра (35–40 кэВ), тогда как для сорбента MnO<sub>2</sub>-ТАЦ величина ШППВ была существенно больше – 90,4 кэВ, что можно объяснить диффузией радия вглубь сорбента.

Был проведен аналогичный эксперимент по сорбции радия-223 различными сорбентами из раствора, содержащего 0,5 моль/л NaCl; результаты представлены в табл. 3.

**Табл. 3.** Параметры сорбции радия-223 тонкослойными сорбентами на основе диоксида марганца из 0,5 моль/л раствора NaCl, pH = 6–7

Сорбент	S, %	ШППВ, кэВ
MnO <sub>2</sub> -ТАЦ	47,9	78,1
MnO <sub>2</sub> -ПП	14,1	56,4
MnO <sub>2</sub> -ПЭТФ	21,1	37,4
MnO <sub>2</sub> -ПЭ	42,2	52,1
MnO <sub>2</sub> -БОПП	23,2	48,2

Точно также, как и в случае бессолевого раствора, энергетическое разрешение для сорбентов MnO<sub>2</sub>-ПП, MnO<sub>2</sub>-БОПП, MnO<sub>2</sub>-ПЭ и MnO<sub>2</sub>-ПЭТФ было близким к наилучшему для альфа-спектрометра, тогда как для сорбента MnO<sub>2</sub>-ТАЦ также наблюдалось уширение пиков. Повышенная концентрация ионов натрия достаточно сильно подавляет сорбцию

радия. Это можно объяснить ионообменным механизмом сорбции радия, что подтверждает также вид зависимости сорбции от pH. При этом интересно, что по степени сорбции сорбенты располагаются в ряд:  $\text{MnO}_2\text{-ТАЦ} > \text{MnO}_2\text{-ПЭ} > \text{MnO}_2\text{-БОПП} \approx \text{MnO}_2\text{-ПЭТФ} > \text{MnO}_2\text{-ПП}$ , что в целом коррелирует с количеством осажденной на данные носители фазы диоксида марганца. Таким образом, можно предположить, что удельное содержание диоксида марганца на поверхности тонкослойных сорбентов несущественно в случае сорбции радия из слабосолевых растворов благодаря слабой конкуренции и достаточной сорбционной емкости для сорбции микроколичеств радионуклида, однако этот параметр становится критическим в случае повышения солесодержания из-за исчерпания сорбционной емкости конкурирующими ионами.

Дополнительно было определено влияние перемешивания на сорбцию радия-223 различными сорбентами из бессолевого раствора. Объем был 10 мл, время сорбции – 4 часа. Результаты приведены в табл. 4.

**Табл. 4.** Влияние перемешивания на сорбцию радия-223 тонкослойными сорбентами на основе диоксида марганца из бессолевого раствора, pH = 6–7

Сорбент	S, %	
	С перемешиванием	Без перемешивания
$\text{MnO}_2\text{-ТАЦ}$	35,6	32,4
$\text{MnO}_2\text{-ПЭ}$	35,7	30,4
$\text{MnO}_2\text{-ПП}$	33,9	32,2

Результаты эксперимента показали, что перемешивание не слишком значительно, но увеличивает степень сорбции радия, как минимум, при небольшом времени сорбции. Поэтому во всех последующих экспериментах сорбцию осуществляли на шейкере.

Итак, на основании экспериментов было сделано заключение, что для разработки методики анализа радия в природных водах наибольший интерес представляет сорбент  $\text{MnO}_2\text{-ПЭ}$ , обеспечивающий, с одной стороны, высокую емкость и высокую степень сорбции радия, а с другой стороны, хорошее энергетическое разрешение получаемого альфа-спектра.

## ВЫВОДЫ

Для ряда оксидномарганцевых сорбентов на основе различных полимерных носителей было показано, что они обладают довольно сходными сорбционными характеристиками по отношению к радю. В то же время, энергетическое разрешение альфа-спектров для сорбентов  $\text{MnO}_2\text{-ПП}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-БОПП}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-ПЭ}$  и  $\text{MnO}_2\text{-ПЭТФ}$  было также примерно одинаковым: ШППВ составило от 46 до 55 кэВ, что довольно близко к минимально возможной величине для данного спектрометра (35 – 40 кэВ), тогда как для сорбента  $\text{MnO}_2\text{-ТАЦ}$  величина ШППВ была существенно больше – 90,4 кэВ, что можно объяснить диффузией радия вглубь сорбента.

Для ряда сорбентов было показано, что повышенная концентрация ионов натрия достаточно сильно подавляет сорбцию радия. При этом по степени сорбции радия сорбенты располагаются в ряд:  $\text{MnO}_2\text{-ТАЦ} > \text{MnO}_2\text{-ПЭ} > \text{MnO}_2\text{-БОПП} \approx \text{MnO}_2\text{-ПЭТФ} > \text{MnO}_2\text{-ПП}$ , что в целом коррелирует с количеством осажденной на данные носители фазы диоксида марганца.

На основании экспериментальных данных было определено, что для разработки методики анализа радия в природных водах наибольший интерес представляет сорбент  $\text{MnO}_2\text{-ПЭ}$ , обеспечивающий, с одной стороны, высокую емкость и высокую степень сорбции радия, а с другой стороны, хорошее энергетическое разрешение получаемого альфа-спектра.

**Финансирование:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00931.