

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФОСФОРА СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА(III)

© 2023 г. М. А. Фролова^а, Н. А. Бежин^{а, *}, О. Н. Козловская^а, И. Г. Тананаев^{а-б}

^а Севастопольский государственный университет,
299053, Севастополь, ул. Университетская, д. 33

^б ПО «Маяк», 456784, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (ИХТРЭМС КНЦ РАН),
184209, Апатиты Мурманская обл., мкр. Академгородок, д. 26А

*e-mail: nickbezhin@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023, после доработки 27.03.2023, принята к публикации 30.03.2023

Представлены результаты извлечения фосфора сорбентами собственного производства на основе полиакрилонитрильного волокна, модифицированного гидроксидом железа(III), из растворов с различным pH. Установлены степени извлечения фосфора, динамическая обменная емкость и полная динамическая обменная емкость сорбентов по фосфору. Построены выходные кривые сорбции фосфора, приведены результаты исследования физико-химических закономерностей (изотерма и кинетика) сорбции. Проведена оценка эффективности извлечения ^{32}P и ^{33}P из проб дождевых осадков с использованием сорбентов на основе полиакрилонитрильного волокна, модифицированного гидроксидом железа(III). Проведен мониторинг ^{32}P , ^{33}P в атмосферных выпадениях Севастопольского региона.

Ключевые слова: ПАН-Fe(OH)₃, фосфор, ^{32}P , ^{33}P , сорбция, pH, изотерма, кинетика, дождевая вода.

DOI: 10.31857/S0033831123040032, **EDN:** IKTCVI

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих статьях [1, 2] нами описано получение сорбентов на основе гидроксида железа(III) и полиакрилонитрильного (ПАН) волокна различными методами: Fe–NH (Non-Hydrolyzed) – с использованием негидролизованного ПАН и осаждением Fe(OH)₃ аммиаком; Fe–SF (Sodium Ferrate) – с использованием готового Na₂FeO₄; Fe–H (Hydrolyzed) – с использованием предварительно гидролизованного ПАН с осаждением Fe(OH)₃ аммиаком.

Определены значения коэффициентов распределения фосфора, построены выходные кривые сорбции при различной скорости пропускания морской воды, определены динамическая обменная емкость (ДОЕ) и полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) сорбентов [1] при извлечении фосфора из

морской воды. Исследованы физико-химические закономерности (изотерма и кинетика) сорбции фосфора из морской воды. Полученные зависимости параметров сорбции от времени описаны с помощью моделей внутричастичной диффузии, псевдопервого и псевдовторого порядка, модели Еловича, зависимости параметров сорбции от равновесной концентрации фосфора в растворе – с помощью изотерм сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха [2].

В статье [3] нами приводятся результаты оценки эффективности извлечения фосфора из больших объемов морской воды, приведены данные по оценке биодинамики фосфора с использованием полученных сорбентов.

Однако необходимо отметить, что для оценки параметров биодинамики фосфора в океане необходимо знать поступление ^{32}P и ^{33}P с атмосферными выпадениями [4]. Соотношение $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ для фосфо-

ра, поступающего в океаническую воду с осадками, остается относительно постоянным, несмотря на тот факт, что абсолютные концентрации могут варьироваться от одного факта выпадения осадков к другому. Поэтому важно оценивать потоки ^{32}P и ^{33}P , поступающих с атмосферными выпадениями на подстилающую поверхность, взаимосвязи между значениями потока и количеством осадков для ^{32}P и ^{33}P .

^{32}P ($T_{1/2} = 14.3$ сут) и ^{33}P ($T_{1/2} = 25.3$ сут) являются короткоживущими радионуклидами [65] космического происхождения. Их нахождение в дождевой воде было открыто более 60 лет назад [6, 7]. Ряд исследователей использовали ^{32}P и ^{33}P как важные трассеры при изучении процессов в атмосфере [8–10], циркуляции в стратосфере [8], вертикальной структуры тропосферы и обмена между стратосферой и тропосферой [9], в качестве трассеров озона, для оценки времени жизни аэрозолей [10].

Так в статье [11] представлены результаты оценки потоков ^{32}P и ^{33}P и их отношения в атмосферных выпадениях в период с марта 1991 г. по март 1992 г. на Бермудских островах. Отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ лежало в интервале от 0.66 до 1.22 и в среднем составило 0.96. В данной работе [11] также представлена сводная таблица отношений $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в дождевых осадках, полученных в других исследованиях, из которой наглядно видно, что отношение $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в целом постоянное и находилось в пределах 0.40–1.24 несмотря на то, что работы по определению ^{32}P и ^{33}P в атмосферных выпадениях выполнялись в разных широтах и разных полушариях.

В тоже время в работе [9] отношение активности $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$, измеренное в образцах, собранных в Вудс-Хоул и Портсмуте, колебалось от 0.55 ± 0.14 до 1.59 ± 0.26 , что выше пределов, полученных в других исследованиях. В работе [9] это объясняется тем, что более высокие значения отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ наблюдаются в штормовых условиях.

Для концентрирования ^{32}P и ^{33}P из дождевых осадков с целью последующего измерения предложен ряд осадительных и сорбционных методов.

В ряде работ [6, 7, 12, 13] ^{32}P и ^{33}P концентрировали путем осаждения гидроксида железа(III). Далее проводили очистку с двукратным осаждением фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждением фосфата

аммония-магния $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, разделением примесей на катионо- и анионообменных смолах, получением счетных образцов. Полученные выходы при извлечении изотопов фосфора согласно статье [7] составили 50–80%, согласно работе [13] – 39.4–98.5%, в статьях [6, 12] выходы не приведены. Однако необходимо отметить, что в данных работах для извлечения ^{32}P и ^{33}P использовали большие объемы дождевых осадков, так объем исходной пробы согласно статье [6] составлял 200 л, [7] – 50 л, [12] – 18–85 л, [13] – 12.6–45.6 л.

В работах Н.А. Васер [11, 14] описывается сорбционное выделение ^{32}P и ^{33}P из проб дождевой воды объемом 10–60 л на оксиде алюминия. Далее радиохимическую подготовку проводили аналогично описанной в работах [12, 13]. Согласно работе [14], эффективность извлечения изотопов фосфора составила более 98% при извлечении из 60 л дождевой воды при скорости пропускания 5 л/мин или менее.

В работе [15] С.Р. Бенитес-Нельсон предложила извлечение фосфора из дождевых осадков с использованием картриджей, модифицированных $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Полипропиленовые картриджи с размером пор 25 мкм сначала пропитывали раствором 6.25 моль/л NaOH при 85–90°C в течение 10–15 мин, давали остыть и промывали дистиллированной водой. Затем картриджи пропитывали 50%-ным раствором FeCl_3 при 85–90°C в течение 15 мин, давали остыть и помещали в ванну с раствором 3 моль/л NH_4OH на несколько часов. Используя данный способ, получали картриджи с содержанием $\text{Fe}(\text{OH})_3$ от 25 до 30 мас%. Пробы дождя объемом 5–20 л пропускали через колонку длиной 30.5 и диаметром 1.9 см (объем 0.087 л) с картриджем, модифицированным гидроксидом железа(III). Полученные выходы составили 31.6–90.8%. Однако такие картриджи обладают высоким гидродинамическим сопротивлением и подвержены быстрому вымыванию $\text{Fe}(\text{OH})_3$, что вносит существенную ошибку в итоговые результаты.

Таким образом, наглядно видно, что в настоящее время не существует единой методологии, позволяющей максимально эффективно извлекать ^{32}P и ^{33}P из дождевых осадков, отсутствуют результаты комплексных испытаний влияния различных параметров осадительных методик и характеристик используемых сорбционных материалов на эффек-

тивность извлечения. Кроме того, объемы проб дождевой воды составляют десятки литров, что делает затруднительным определение концентрации изотопов фосфора при малом объеме осадков.

Наиболее высокую эффективность извлечения фосфора из дождевой воды, согласно работе [14], показал оксид алюминия, поэтому в настоящей работе проведено сравнение эффективности сорбции фосфора полученными сорбентами и гранулированным оксидом алюминия.

Настоящая статья посвящена испытанию полученных сорбентов на реальных дождевых осадках, разработке универсальной методике извлечения ^{32}P и ^{33}P из малых объемов дождевых осадков, оценке потоков ^{32}P и ^{33}P , поступающих с атмосферными выпадениями на подстилающую поверхность в Севастопольском регионе, взаимосвязи между значениями потока и количеством осадков для ^{32}P и ^{33}P , а также оценке извлечения из растворов с различным pH, изучению динамики, кинетики и изотермы сорбции полученными сорбентами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбенты. Методики получения сорбентов $\text{PAN-Fe}(\text{OH})_3$ подробно представлены в статьях [1, 2]. Также для извлечения фосфора использовали оксид алюминия с размером гранул 2.0–6.0 мм и насыпной массой 0.73–0.78 г/см³ производства НПП «Техпроект» (Екатеринбург, Россия), полученный согласно ТУ 2163-003-98708430–2008.

Изучение влияния pH на извлечение фосфора. Для исследования влияния pH на параметры сорбции проводили извлечение фосфора с концентрацией 0.3 мг/дм³ из 10 см³ исследуемого раствора с различными значениями pH (1–10) сорбентом (0.1 г) в течение 48 ч. Каждый опыт повторяли не менее трех раз.

Изучение сорбционного извлечения фосфора в динамических условиях. Для построения выходных кривых сорбции и определения ДОЕ и ПДОЕ проводили извлечение фосфора в динамических условиях путем пропускания через колонку с сорбентом исследуемого раствора фосфора с концентрацией 0.3 мг/дм³ со скоростью 3 см³/мин до момента уравнивания состава фильтрата с составом исходного раствора.

Изучение кинетики сорбции фосфора. Для исследования кинетики извлечение проводили из 10 см³ исследуемого раствора фосфора с концентрацией 0.3 мг/дм³ 0.1 г сорбента в течение различного времени в диапазоне от 1 до 48 ч. Каждый опыт повторяли не менее трех раз.

Изучение изотермы сорбции фосфора. Для построения изотерм извлечение проводили из 10 см³ исследуемого раствора с различной концентрацией фосфора 0.1 г сорбента в течение 48 ч. Каждый опыт повторяли не менее трех раз.

Определение концентрации стабильного фосфора. Концентрацию стабильного фосфора в растворах до и после сорбции определяли на фотометре КФК-3-01 (АО «ЗОМЗ», Сергиев Посад, Россия) по методике [16].

Степень извлечения (R , %), емкость сорбентов (Γ , мг/г) в статических условиях, динамическую обменную емкость (ДОЕ, мг/г) и полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ, мг/г) определяли по формулам, подробно представленным в работе [1].

Отбор проб атмосферных выпадений. Пробы дождевых осадков отбирали открытым способом с закрытой территории одного из учебных корпусов Севастопольского государственного университета (ул. Курчатова, д. 7) в стальные эмалированные кюветы площадью 0.81 м², расположенные на высоте 1.5 м относительно уровня подстилающей поверхности. Кюветы были соединены с пластиковыми емкостями объемом 25 дм³, чтобы уменьшить потери в результате испарения проб. После выпадения осадков пробы консервировали путем подкисления раствором соляной кислоты до pH менее 2, выдерживали в течение 4–6 ч и фильтровали через фильтр «белая лента» с помощью вакуумного насоса N 811 KT.18 (KNF Neuberger GmbH, Фрайбург-им-Брайсгау, Германия).

Сорбция ^{32}P и ^{33}P из проб атмосферных выпадений. Извлечение ^{32}P и ^{33}P проводили одноклоночным методом. Отфильтрованные и подкисленные пробы дождевых осадков пропускали через 10 см³ сорбента, используя перистальтический насос LongerPump WT600-2J (Longer Precision Pump Co., Баодин, Китай), с различной скоростью.

Для оценки выхода в пробу дождевых осадков в качестве трассера добавляли аликвоту раство-

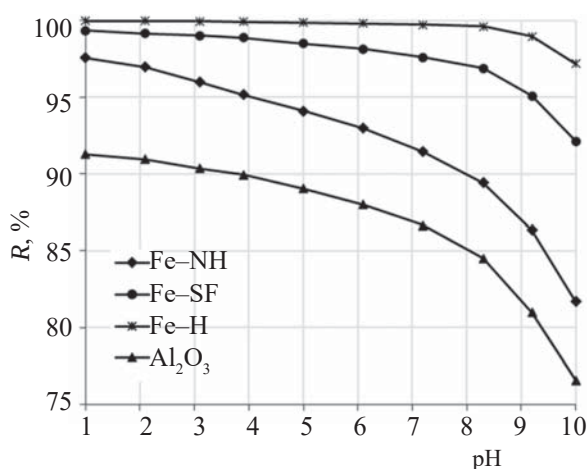


Рис. 1. Влияние pH на извлечение фосфора Al_2O_3 и сорбентами PAN-Fe(OH)_3 , полученными различными методами.

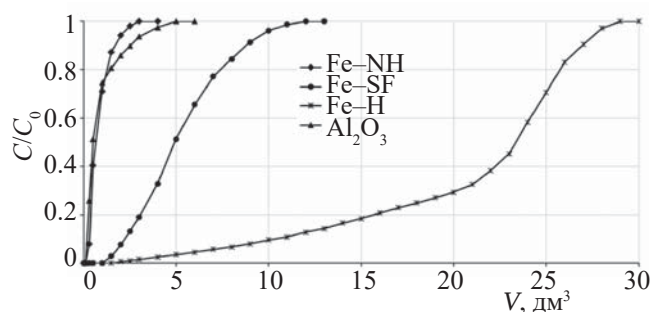


Рис. 2. Выходные кривые сорбции фосфора.

ра KH_2PO_4 до концентрации фосфора в дождевых осадках 1 мкмоль/дм^3 . Так как фосфор присутствует в осадках, то его определение выполняли в исходной пробе, потом после добавления известного количества стабильного фосфора, а также в процессе сорбции для дальнейшей оценки выхода каждые $0.1\text{--}0.5 \text{ дм}^3$ отбирали пробы пропущенных дождевых осадков в пластиковые пробирки.

На основании исходных и полученных значений концентраций рассчитывали значения эффективности извлечения (E , %) минерального фосфора из дождевых осадков, равную степени извлечения изотопов ^{32}P и ^{33}P , по формуле, представленной в работе [3].

Определение удельной активности ^{32}P и ^{33}P методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии с радиохимической подготовкой. Сорбенты PAN-Fe(OH)_3 после извлечения фосфора озоляли в муфельной печи СНОЛ-30/1300-И1п (AB Umea-Group, Утена, Литва) при 600°C в течение 4 ч. Зола растворяли в смеси 50 см^3 концентриро-

ванной соляной кислоты и 50 см^3 30%-ной перекиси водорода. Раствор отделяли фильтрованием.

Далее радиохимическую подготовку проводили аналогично описанной в работах [12, 13]. Более подробная схема методики радиохимической подготовки представлена на схеме 1.

Время измерения ^{32}P и ^{33}P во всем диапазоне каналов на ультранизкофоновом спектрометре Wallac 1220 Quantilus (Perkin Elmer, Турку, Финляндия) – не менее 300 мин. Для ^{32}P и ^{33}P ($E_{\text{max}} > 156 \text{ кэВ}$) эффективность счета обычно выше 95% [13], неопределенность не превышает 10%. Расчет объемной активности ^{32}P и ^{33}P по формулам, представленным в работе [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияния pH на извлечение фосфора. Исследование проводили при pH растворов в диапазоне 1–10. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Наглядно видно, что с увеличением pH степень извлечения фосфора падает. Полученные результаты можно объяснить с помощью механизма сорбции фосфора, согласно которому при низких значениях pH в сорбенте идет образование фосфата железа(III):



однако по мере повышения pH ионы OH^- могут вытеснять (замещать) ионы PO_4^{3-} из фосфата железа(III), переводя их в растворимую форму с образованием нерастворимого гидроксида железа(III).

При извлечении фосфора с использованием Al_2O_3 степень извлечения при увеличении pH также уменьшается, что соответствует литературным данным [17].

Сорбционное извлечение фосфора в динамических условиях. Выходные кривые сорбции фосфора в динамических условиях представлены на рис. 2.

Таблица 1. Значения ДОЕ и ПДОЕ по фосфору на различных сорбентах

Сорбент	Fe-NH	Fe-SF	Fe-H	Al_2O_3
ДОЕ, мг/г	0.0097	0.0487	0.0649	0.0065
ПДОЕ, мг/г	0.0360	0.1886	0.6956	0.0551

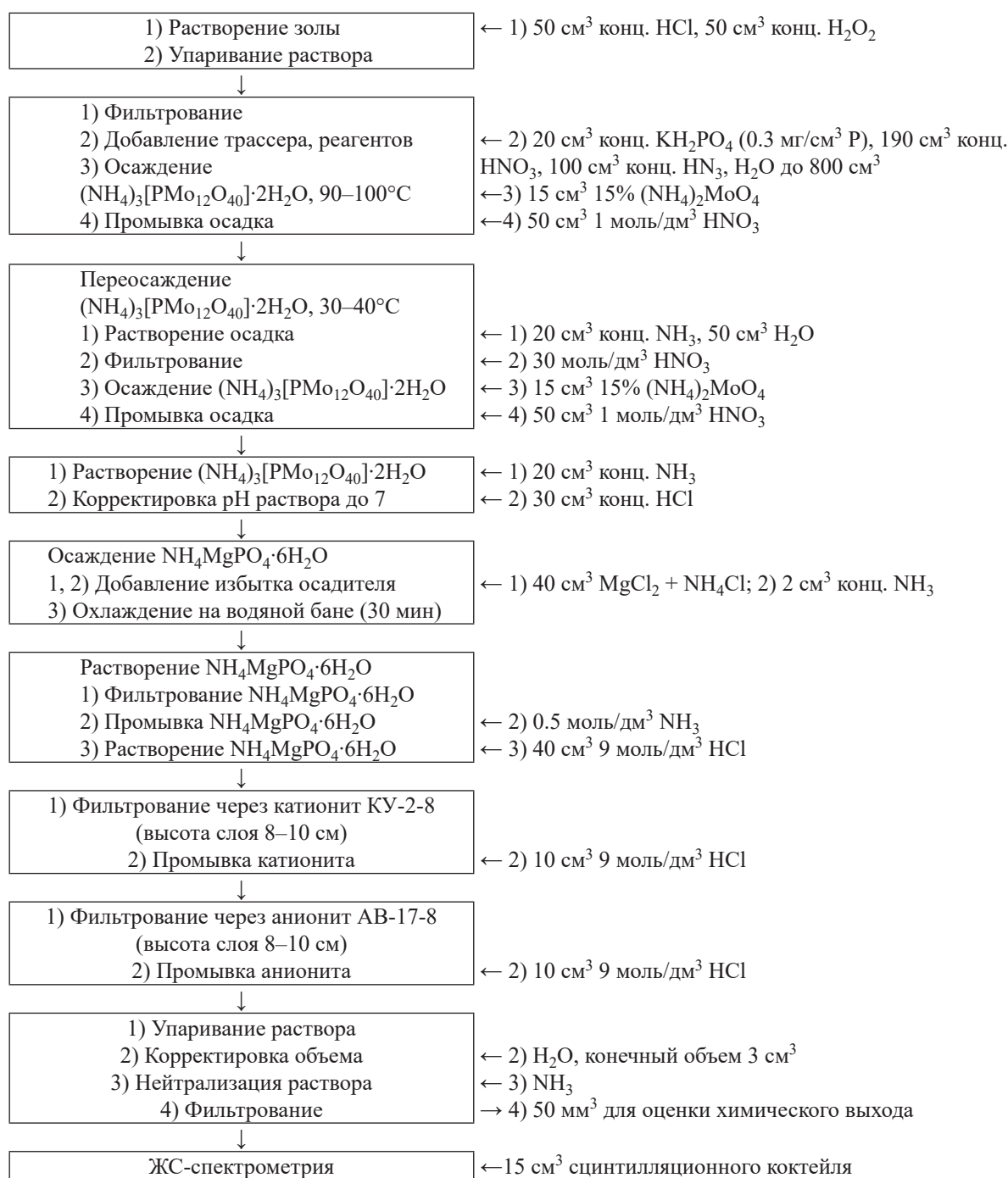


Схема 1. Радиохимическая подготовка проб.

Результаты определения ДОЕ и ПДОЕ изученных сорбентов приведены в табл. 1.

Установлено, что наилучшие результаты ДОЕ по стабильному фосфору показывают сорбенты Fe–SF и Fe–Н, при этом ПДОЕ сорбента Fe–Н в несколько раз выше по сравнению с остальными изученными

сорбентами. Эти данные позволяют рассчитывать количество сорбента необходимое для концентрирования радионуклидов ³²P, ³³P из дождевых осадков, при использовании в качестве трассеров выхода стабильных изотопов.

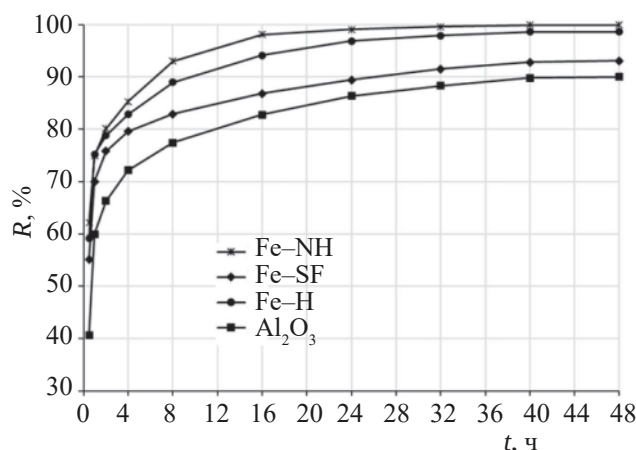


Рис. 3. Зависимость степени извлечения фосфора от времени сорбции.

Кинетика сорбции фосфора. Результаты исследования кинетики сорбции фосфора представлены на рис. 3. Установлено, что время достижения сорбционного равновесия при извлечении фосфора для большинства сорбентов составляет 40–48 ч.

Полученные экспериментальные параметры извлечения фосфора описывали с помощью кинетических моделей (табл. 2): внутричастичной диффузии [18], псевдопервого [18–21] и псевдовторого порядка [18–20, 22], Еловича [19, 20, 23].

Для описания кинетики сорбции фосфора исследуемыми сорбентами наиболее приемлемой оказалась модель псевдовторого порядка, о чем свидетельствуют самые высокие коэффициенты $r^2 = 0.999–1.00$ и согласующиеся экспериментальные и теоретические значения равновесной сорбционной емкости q_e .

Кинетические модели псевдопервого порядка, внутричастичной диффузии и Еловича не позволяют хорошо описать кинетику сорбции фосфора. Поскольку механизм псевдовторого порядка адекватно описывает полученные величины, процесс сорбции

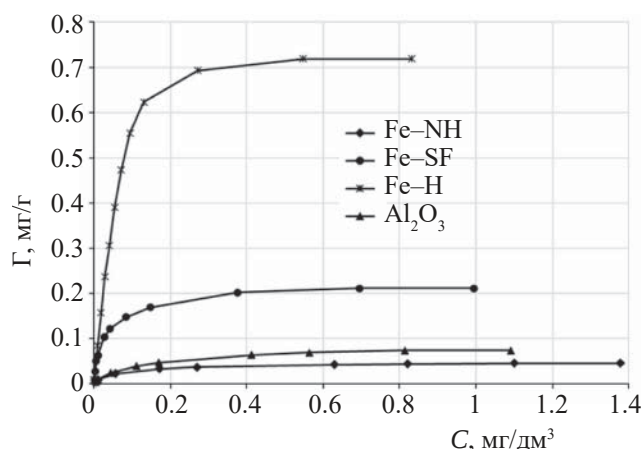


Рис. 4. Изотермы сорбции фосфора.

лимитируется реакцией ионного обмена, сорбат и функциональная группа сорбента взаимодействуют друг с другом в соотношении 1 : 1 [19, 22].

Полученные значения констант скорости для моделей псевдопервого и псевдовторого порядка (табл. 2) в целом имеют общие закономерности и показывают, что сорбция фосфора наилучшим образом идет на сорбенте Fe–Н.

Изотерма сорбции фосфора. Результаты исследования изотермы сорбции фосфора представлены на рис. 4. Установлено, что максимальная емкость сорбентов по фосфору устанавливается при равновесной концентрации фосфора в растворе более 0.6 мг/дм^3 . Наибольшую емкость по фосфору имеет сорбент Fe–Н.

Полученные экспериментальные параметры извлечения фосфора обрабатывали с помощью линеаризации по уравнениям Ленгмюра [18, 21, 23] и Фрейндлиха [19, 21, 23] (табл. 3). Установлено, что полученные данные извлечения фосфора всеми изученными сорбентами хорошо описываются уравнением изотермы сорбции Ленгмюра.

Таблица 2. Полученные параметры кинетических моделей

Сорбент	Внутричастичная диффузия			Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок			Модель Еловича			$q_{e, \text{exp}}$, мг/г
	K_1 , мг/(г·ч ^{0.5})	c	r^2	K_1 , ч ⁻¹	g_e , мг/г	r^2	K_2 , г/(мг·ч)	g_e , мг/г	r^2	α , г/(мг·ч)	β , г/мг	r^2	
Fe–NH	0.0006	0.0087	0.791	0.101	0.0036	0.950	114	0.0126	0.999	8.10	1000	0.937	0.0125
Fe–SF	0.0007	0.0092	0.803	0.116	0.0038	0.984	121	0.0133	0.999	13.4	1000	0.948	0.0132
Fe–H	0.0007	0.0095	0.782	0.147	0.0037	0.983	144	0.0135	0.999	8.14	909	0.949	0.0134
Al ₂ O ₃	0.0008	0.0071	0.796	0.120	0.0052	0.934	82.5	0.0122	0.999	0.416	769	0.944	0.0120

Константа n указывает на интенсивность взаимодействия сорбент–сорбат. Установлено, что сорбция хорошо протекает даже при высоких концентрациях ионов фосфора, о чем свидетельствуют значения n больше 1 [21, 23].

Оценка эффективности извлечения ^{32}P , ^{33}P из проб атмосферных выпадений. Результаты изучения влияния скорости пропускания атмосферных осадков на эффективность извлечения ^{32}P и ^{33}P одноколонным методом гранулированным Al_2O_3 и волокнистыми сорбентами ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$, полученными различными способами, представлены на рис. 5.

Установлено, что наибольшая эффективность извлечения фосфора достигается при скорости пропускания дождевых осадков 0.5–2 к.о./мин (колоночных объемов в минуту) при использовании сорбентов Fe–SF (88.1–94.5%) и Fe–H (95.6–99.6%).

Эффективность извлечения фосфора с помощью Al_2O_3 , использованного в данной работе (размер гранул 2.0–6.0 мм, насыпная масса 0.73–0.78 г/см³), составила 63–80.3% при скорости пропускания 0.5–5 к.о./мин, что ниже значений, полученных в работе [14] для Al_2O_3 . Однако в работе [14] параметры используемого Al_2O_3 не приведены, поэтому нет возможности провести достоверное сравнение.

По полученным результатам разработана методика извлечения ^{32}P и ^{33}P из дождевых осадков (схема 2):

1. Отбирают дождевые осадки (минимум 2–3 дм³) в расположенные на высоте 1.5 м относительно уровня подстилающей поверхности кюветы, соединенные с пластиковыми емкостями для уменьшения потерь в результате испарения проб.

2. Отобранные дождевые осадки консервируют путем подкисления раствором соляной кислоты до pH менее 2, выдерживают в течение 4–6 ч и отфильтровывают.

Таблица 3. Параметры изотерм сорбции

Сорбент	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха		
	g_m , мг/г	K_L , дм ³ /мг	r^2	K_F , мг/г	n	r^2
Fe–NH	0.045	22.3	0.996	0.051	2.55	0.922
Fe–SF	0.212	46.7	0.996	0.323	2.43	0.879
Fe–H	0.720	17.0	0.999	1.71	1.58	0.890
Al_2O_3	0.074	12.4	0.998	0.095	1.92	0.952

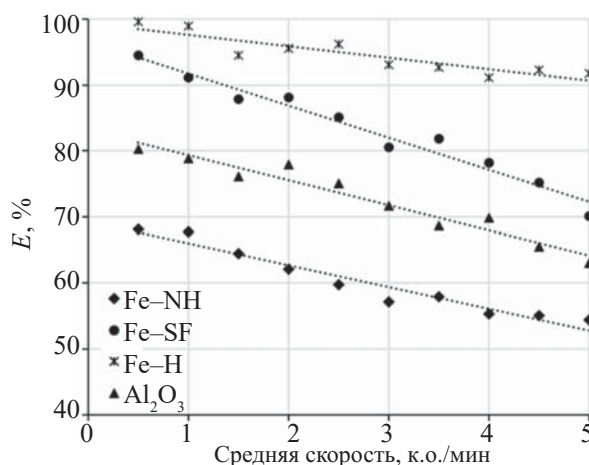


Рис. 5. Зависимость эффективности извлечения (E , %) ^{32}P , ^{33}P от скорости пропускания дождевых осадков (одноколонный метод, объем сорбента 10 см³, объем дождевых осадков 3 дм³)

3. В отобранные дождевые осадки добавляют навеску дигидроортофосфата калия до концентрации 1 мкмоль/дм³ по фосфору для оценки эффективности извлечения и оставляют на 5–6 ч для уравнивания концентрации фосфора во всем объеме емкости.

4. В колонку загружают 10 см³ сорбента Fe–SF или Fe–H.

5. Через колонку с сорбентом пропускают подготовленные дождевые осадки со скоростью 0.5–2 к.о./мин.

6. Периодически (каждые 0.1–0.5 дм³) отбирают пробу пропущенных дождевых осадков для оценки эффективности извлечения по стабильному фосфору.

7. После сорбции сорбент высушивают в сушильном шкафу при температуре 70–80°C.

8. Определение активности ^{32}P и ^{33}P проводят методом жидкостно-сцинтилляционной спектроскопии с радиохимической подготовкой по методике, подробно описанной в [3].

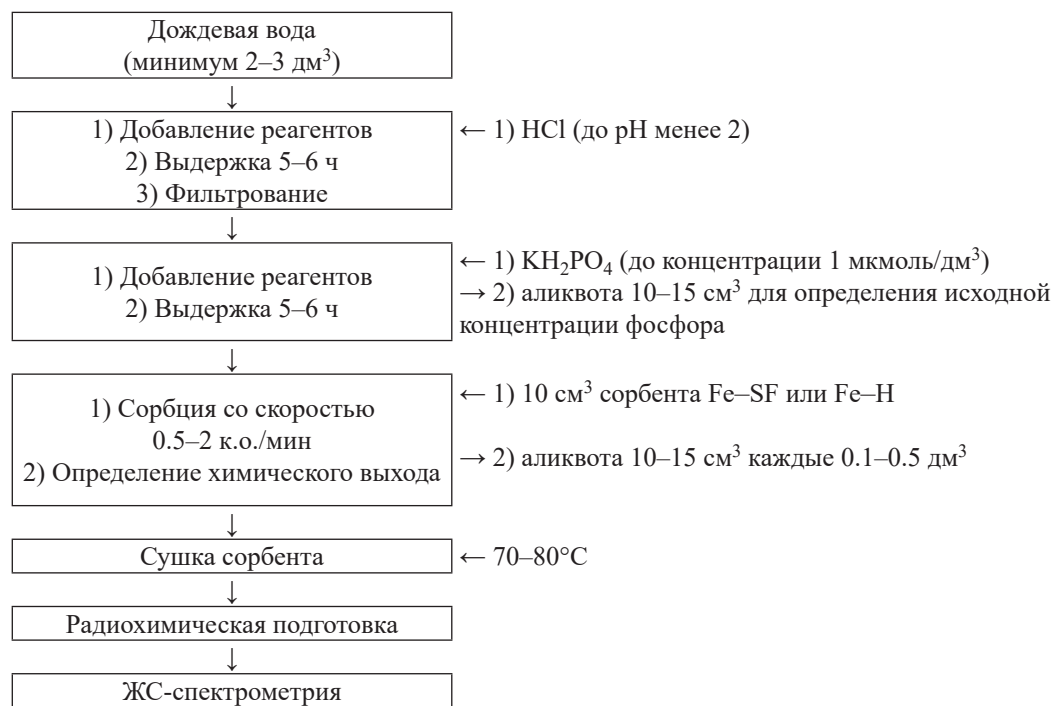


Схема 2. Разработанная методика извлечения ^{32}P и ^{33}P из дождевых осадков.

Таким образом, предложена методика извлечения ^{32}P и ^{33}P , позволяющая эффективно (эффективность извлечения сорбентом Fe–H более 90% при скорости пропускания до 5 к.о./мин) извлекать фосфор из малого объема (2–3 дм³) дождевых осадков. Дальнейшие исследования по концентрированию радиоизотопов фосфора из дождевых осадков выполнялись по разработанной методике.

Мониторинг ^{32}P , ^{33}P в атмосферных выпадениях Севастопольского региона. Результаты мониторинга активностей и потоков ^{32}P , ^{33}P в ат-

мосферных выпадениях Севастопольского региона представлены в табл. 4.

Установлено, что концентрация ^{33}P в атмосферных осадках изменялась в пределах от 1.32 до 3.85 дпм/дм³ (дпм (decays per minute) – распадов в минуту) при среднем значении 2.43 дпм/дм³, концентрация ^{32}P – от 1.22 до 3.94 дпм/дм³ при среднем значении 2.38 дпм/дм³. Справочные данные исследований, проведенных на близких широтах, показали близкие значения от 0.27 до 13.61 дпм/дм³ для ^{33}P и ^{32}P [9]. С увеличением количества атмосферных осадков активность изотопов снижается

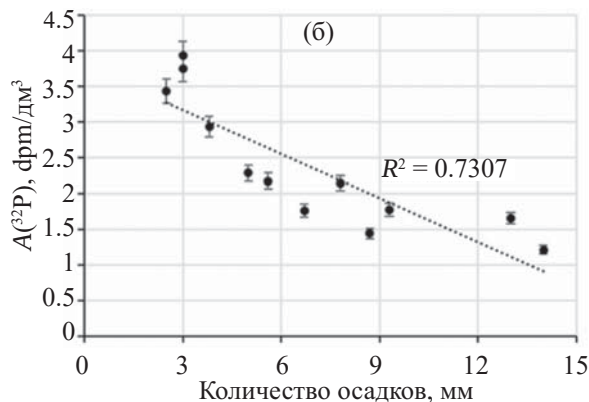
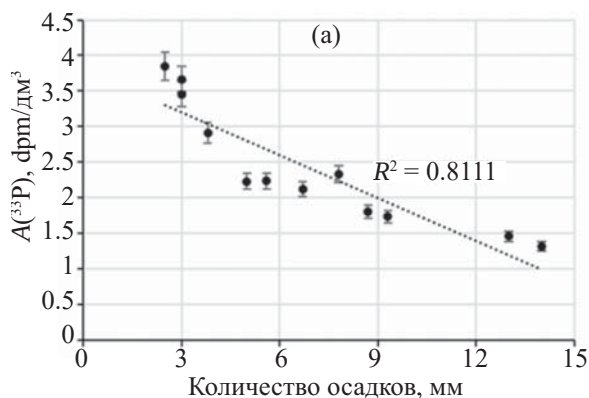


Рис. 6. Зависимость активности ^{32}P , ^{33}P от количества осадков.

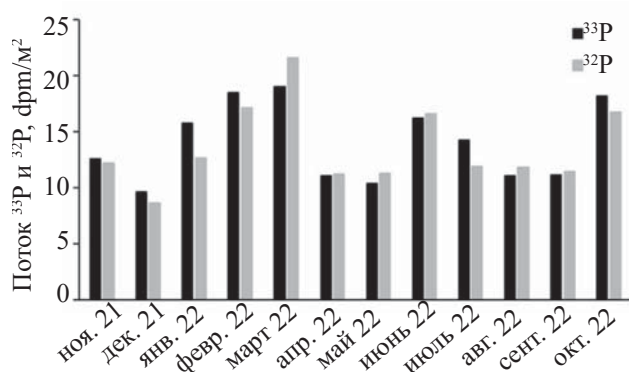


Рис. 7. Поток ^{32}P и ^{33}P .

(рис. 6). Это явление указывает на то, что интенсивность осадков играет важную роль в выносе данных изотопов из тропосферы, что согласуется с данными работы [9].

Значения потоков изотопов и их отношения рассчитывали из значений активности (табл. 4, рис. 7). Поток ^{33}P с влажными атмосферными выпадениями изменялся в интервале от 9.63 до 18.98 dpm/m², среднее значение составило 13.96 dpm/m², поток ^{32}P – от 8.6 до 21.58 dpm/m², среднее значение составило 13.58 dpm/m².

Зависимость значений потока от количества осадков представлена на рис. 8. Увеличение количе-

ства осадков приводит к увеличению потоков изотопов. Отклонения в отношениях между потоками и осадками среди изотопов могут возникать из-за различий в источниках воздушных масс, скоростях поглощения и радиоактивном распаде. Между потоками ^{33}P и ^{32}P имеется достаточно значимая корреляция ($R^2 = 0.81$, рис. 9).

Были рассчитаны значения отношения потоков $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ (табл. 4, рис. 10). Минимальное значение составило 0.88, максимальное – 1.25, среднее – 1.04 для $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ соответственно.

Согласно результатам, представленным в работе [8], приземная концентрация ^{32}P выше концентрации ^{33}P на 10–100%, а значение отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$, превышающее 0.9, указывает на стратосферный источник воздушных масс. В работе [9] также говорилось, что более высокие значения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ до 1.59 ± 0.26 в образцах, собранных в Вудс-Хоул и Портсмуте, наблюдались в штормовых условиях. Полученные нами данные для г. Севастополя (ветровой регион) подтверждают это, более низкие отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ наблюдались при максимальных скоростях ветра менее 7 м/с (порывах менее 11 м/с), более высокие отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ – при скорости ветра более 7 м/с (порывах более 11 м/с). Также

Таблица 4. ^{32}P , ^{33}P в атмосферных выпадениях Севастопольского региона

Дата сбора	Количество осадков, мм ^a	Скорость ветра, м/с ^a		Активность ^{33}P , dpm/dm ³	Активность ^{32}P , dpm/dm ³	Поток ^{33}P , dpm/m ²	Поток ^{32}P , dpm/m ²	$^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$
		максимальная	порыв					
09.11.2021	5.6	7	12	2.24 ± 0.11	2.18 ± 0.11	12.54 ± 0.63	12.21 ± 0.61	1.03 ± 0.10
02.12.2021	2.5	12	14	3.85 ± 0.19	3.44 ± 0.17	9.63 ± 0.48	8.60 ± 0.43	1.12 ± 0.11
19.01.2022	8.7	14	18	1.81 ± 0.09	1.45 ± 0.07	15.75 ± 0.79	12.62 ± 0.63	1.25 ± 0.12
08.02.2022	14	10	12	1.32 ± 0.07	1.22 ± 0.06	18.48 ± 0.92	17.08 ± 0.85	1.08 ± 0.11
01.03.2022	13	4	6	1.46 ± 0.07	1.66 ± 0.08	18.98 ± 0.95	21.58 ± 1.08	0.88 ± 0.09
08.04.2022	3.8	6	10	2.91 ± 0.15	2.94 ± 0.15	11.06 ± 0.55	11.17 ± 0.56	0.99 ± 0.10
06.05.2022	3	5	5	3.46 ± 0.17	3.76 ± 0.19	10.38 ± 0.52	11.28 ± 0.56	0.92 ± 0.09
09.06.2022	9.3	6	10	1.74 ± 0.09	1.78 ± 0.09	16.18 ± 0.81	16.55 ± 0.83	0.98 ± 0.10
11.07.2022	6.7	9	12	2.12 ± 0.11	1.77 ± 0.09	14.20 ± 0.71	11.86 ± 0.59	1.20 ± 0.12
16.08.2022	3	7	10	3.67 ± 0.18	3.94 ± 0.20	11.01 ± 0.55	11.82 ± 0.59	0.93 ± 0.09
14.09.2022	5	7	11	2.23 ± 0.11	2.29 ± 0.11	11.15 ± 0.56	11.45 ± 0.57	0.97 ± 0.10
03.10.2022	7.8	12	14	2.33 ± 0.12	2.15 ± 0.11	18.17 ± 0.91	16.77 ± 0.84	1.08 ± 0.11

^a Данные получены на гидрометеорологической станции «Севастополь», расположенной на мысе Павловский в г. Севастополе.

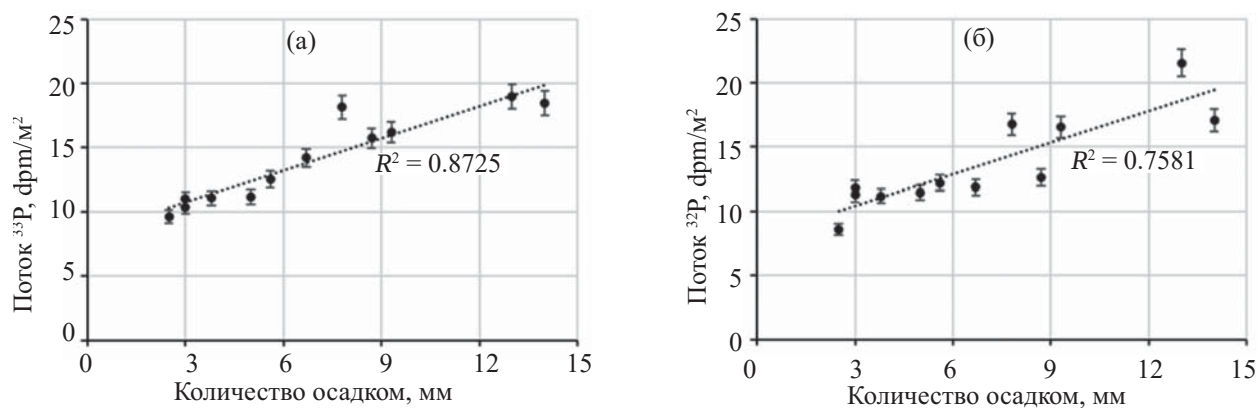


Рис. 8. Зависимость потоков ^{32}P , ^{33}P от количества осадков.

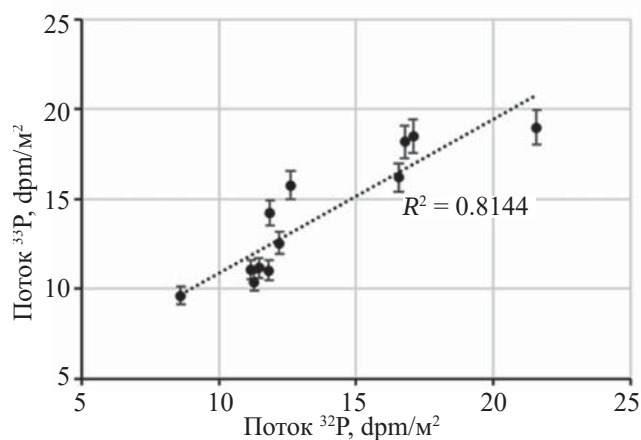


Рис. 9. Зависимость потока ^{33}P от потока ^{32}P .

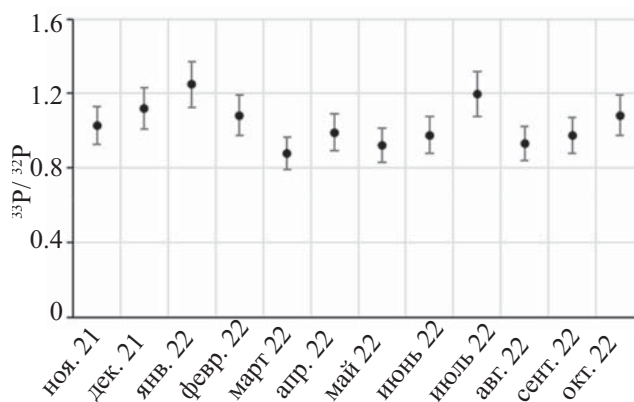


Рис. 10. Отношение активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в пробах дождевой воды.

необходимо указать, что между отношением и максимальной скоростью ветра и порывами ветра имеется достаточно значимая корреляция ($R^2 > 0.75$, рис. 11).

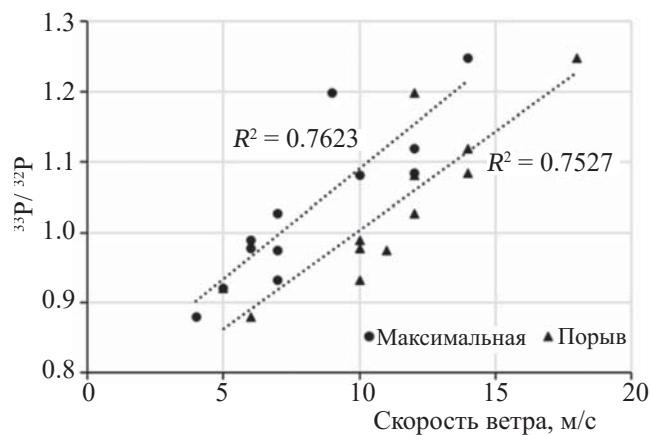


Рис. 11. Зависимость отношения активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в пробах дождевой воды от скорости ветра.

Полученные данные отношения активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в пробах дождевой воды в различные месяцы были использованы нами в работе [3] для определения параметров биодинамики фосфора для комплексной оценки экологического состояния прибрежной акватории. На основании данных отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в морской воде на различных горизонтах и в источнике поступления – атмосферных выпадениях – по формулам, приведенным в статье [24], были рассчитаны значения времени, скорости и степени обращения фосфора в растворенную неорганическую форму. Были установлены повышенные значения параметров биодинамики фосфора в весенний и летний период, объясняющиеся особенностью хозяйственной и курортной деятельности исследуемого района, которая негативно влияет на состояние морской экосистемы, в то время как полученные значения концентраций различных форм фосфора имели типичный для данного

сезона и места отбора проб (поверхностный слой, прибрежный район) однородный характер изменения и не указывали на повышенную антропогенную нагрузку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано извлечение фосфора сорбентами собственного производства на основе акрилатного волокна и гидроксида железа(III) на модельных и реальных растворах (дождевых осадках). Полученные данные показывают, что статические и динамические характеристики сорбента Fe–Н выше по сравнению с остальными изученными сорбентами.

Установлены основные физико-химические характеристики (изотерма и кинетика) процессов сорбции фосфора волокном, модифицированным гидроксидом железа(III) и оксидом алюминия. Полученные зависимости степени извлечения от времени сорбции наилучшим образом описываются с помощью механизма псевдвторого порядка, зависимости емкости сорбента от равновесной концентрации фосфора в растворе – с помощью изотермы сорбции Ленгмюра.

Выполнена оценка эффективности извлечения ^{32}P и ^{33}P из проб дождевых осадков. Установлено, что наибольшая эффективность извлечения фосфора из дождевых осадков достигается при использовании сорбентов Fe–SF и Fe–Н при скорости пропускания 0.5–2 к.о./мин. По полученным данным предложена методика извлечения радиоизотопов фосфора из малого объема дождевых осадков с использованием в качестве сорбента волокна, модифицированного $\text{Fe}(\text{OH})_3$, одноколоночным методом с добавлением микроколичеств дигидрофосфата калия как трассера извлечения фосфора.

С использованием разработанной методики получены данные натурных наблюдений объемной активности изотопов ^{32}P , ^{33}P , отношения активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в атмосферных выпадениях. Приведены результаты оценки потоков ^{32}P и ^{33}P , поступающих с атмосферными выпадениями на подстилающую поверхность в Севастопольском регионе с ноября 2021 по октябрь 2022 г., взаимосвязи между значениями потока и количеством осадков для ^{32}P и ^{33}P . Полу-

ченные результаты показали, что средние значения потоков с осадками составили для ^{33}P 13.96, для ^{32}P – 13.58 dpm/m^2 . Полученные данные отношения активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в атмосферных осадках были использованы для оценки параметров биодинамики фосфора в морской воде для комплексной оценки экологического состояния прибрежной акватории.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bezhin N.A., Frolova M.A., Dovhyi I.I., Kozlovskaya O.N., Slizchenko E.V., Shibetskaia I.G., Khlystov V.A., Tokar' E.A., Tananaev I.G. // Water. 2022. Vol. 14, N 15. 2303.
2. Bezhin N.A., Frolova M.A., Kozlovskaya O.N., Slizchenko E.V., Shibetskaia Yu.G., Tananaev I.G. // Processes. 2022. Vol. 10, N 10. 2010.
3. Frolova M.A., Bezhin N.A., Slizchenko E.V., Kozlovskaya O.N., Tananaev I.G. // Materials. 2023. Vol. 16, N 5. 1791.
4. Benitez-Nelson C. // Science. 2015. Vol. 348, N 6236. P. 759–760.
5. Wang M., Audi G., Kondev F.G., Huang W. J., Naimi S., Xu X. // Chin. Phys. C. 2017. Vol. 41, N 3. P. 030003-1–030003-442.
6. Marquez L., Costa N.L. // Nuovo Cimento. 1955. Vol. 2, N 5. P. 1038–1041.
7. Lal D., Narasappaya N., Zutshi P.K. // Nucl. Phys. 1957. Vol. 3, N 1. P. 69–75.
8. Baskaran M. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Berlin: Springer, 2011. 951 p.
9. Benitez-Nelson C.R., Buesseler K.O. // J. Geophys. Res. 1999. Vol. 104, N D9. P. 11745–11754.
10. Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность окружающей среды. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 289 с.
11. Waser N.A.D., Bacon M.P. // Earth Planet. Sci. Lett. 1995. Vol. 133, N 1–2. P. 71–80.
12. Nakanishi T., Kusakabe M., Aono T., Yamada M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 279, N 3. P. 769–776.
13. Chen M., Yang Z., Zhang L., Qiu Y., Ma Q., Huang Y. // Acta Oceanol. Sin. 2013. Vol. 32, N 6. P. 18–25.

14. Waser N.A., Fleer A.P., Hammar T.R., Buesseler K.O., Bacon M.P. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 1994. Vol. 338. P. 560–567.
15. Benitez-Nelson C.R., Buesseler K.O. // Anal. Chem. 1998. Vol. 70. P. 64–72.
16. РД 52.10.738-2010. Массовая концентрация фосфатов в морских водах. М.: ОАО ФОП, 2010. 27 с.
17. Zheng T.T., Sun Z.X., Yang X.F., Holmgren A. // Chem. Cent. J. 2012. Vol. 6. P. 26.
18. Dong L., Wu C., Han Y., Pan S., Wang Z., Zhang G., Hou L., Gu P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 327. P. 1179–1190.
19. Attallah M.F., Borai E.H., Allan K.F. // Radiochemistry. 2009. Vol. 51. P. 622–627.
20. Dakrouy G.A., Abo-Zahra Sh.F., Hassan H.S. // Arab. J. Chem. 2020. Vol. 13. P. 6510–6522.
21. El-Shazly E.A.A., Dakrouy G.A., Someda H.H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 330. P. 127–139.
22. Plazinski W., Dziuba J., Rudzinski W. // Adsorption. 2013. Vol. 19. P. 1055–1064.
23. Javadian H. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. Vol. 20. P. 4233–4241.
24. Lomas M.W., Burke A.L., Lomas D.A., Bell D.W., Shen C., Dyhrman S.T., Ammerman J.W. // Biogeoscience. 2010. Vol. 7, N 2. P. 695–710.

Phosphorus Concentration by Sorbents Based on Polyacrylonitrile Fiber Modified with Iron(III) Hydroxide

M. A. Frolova^a, N. A. Bezhin^{a,*}, O. N. Kozlovskaya^a, I. G. Tananaev^{a,c}

^a Sevastopol State University, Sevastopol, 299053 Russia

^b PA «Mayak», Ozersk, Chelyabinsk oblast, 456784 Russia

^c Tananaev Institute of Chemistry FRC Kola Science Center RAS, Murmansk oblast, 184209 Russia
e-mail: * nickbezhin@yandex.ru

Received January 27, 2023; revised March 27, 2023; accepted March 30, 2023

The results of phosphorus recovery by sorbents of our production on the base of polyacrylonitrile fiber modified with iron(III) hydroxide from solutions with different pH were presented. The phosphorus degree of recovery, the dynamic exchange capacity, and the total dynamic exchange capacity of sorbents for phosphorus have been established. The output curves of phosphorus sorption were constructed, and the results of a study of the sorption physicochemical regularities (isotherm and kinetics) were presented. The sorption efficiency of ³²P and ³³P from rainfall samples using sorbents based on polyacrylonitrile fiber modified with iron(III) hydroxide was evaluated. Monitoring of ³²P, ³³P in atmospheric fallout of the Sevastopol region was carried out.

Keywords: PAN–Fe(OH)₃, phosphorus, ³²P, ³³P, sorption, pH, isotherm, kinetics, rainwater