

Stanovenie ²¹⁰Po v slovenských minerálnych vodách sorpciou na ZnS(Ag)

Krivošík M, Rajec P

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecké fakulta, Katedra jadrovej chémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovensko, krivosik_matej@yahoo.com

Úvod a formulácia cieľa

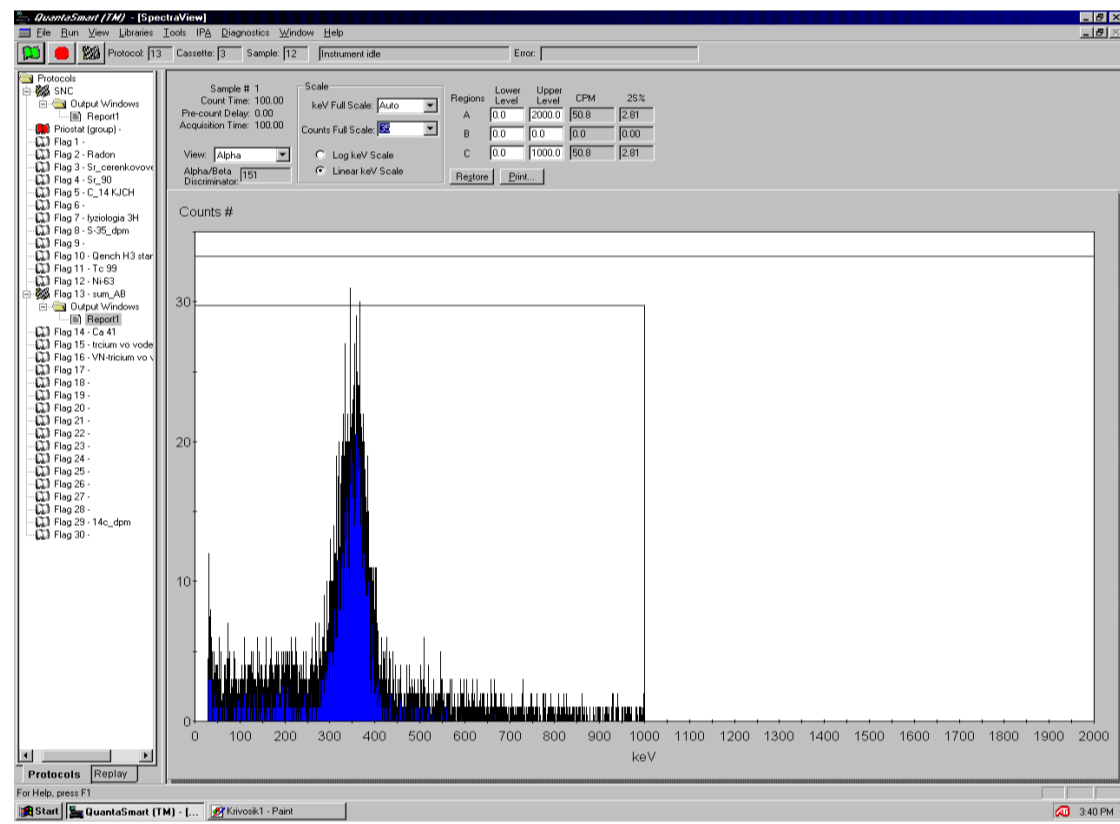
²¹⁰Po sa prirodzene vyskytuje ako produkt premenového radu ²³⁸U. Vyskytuje sa, vo veľmi malých množstvách kvôli krátkym dobám polpremien všetkých jeho izotopov, v urdovnej rude, cigaretovom dyme a takisto v domácnostiach ako premenový produkt ²²²Rn a jeho dcérskych produktov. Prirodzene sa vyskytuje vo vzduchu, vode, biote a tým pádom aj v potrave [1], [2]. ²¹⁰Po sa premieňa predovšetkým α -premenou, emisíou α -častíc [3], ktorých dosah v biologickom tkanive je okolo 40-50 μ m [4]. V ľudskom organizme sa nachádza veľmi malé množstvo ²¹⁰Po, ktoré zapríčiňuje ožarovanie organizmu alfa radiáciou, avšak dávky na tejto úrovni sú dobre tolerované a nezapríčiňujú ochorenia. Správanie sa ²¹⁰Po v tele závisí od formy v akvej vstupuje do tela. I keď veľké množstvo prijaté ²¹⁰Po rýchlo odchádza exkrementmi z tela von, významné množstvo ²¹⁰Po, vstupujúce do krvi z gastrointestinálneho traktu, sa koncentruje v slezine, obličkách, lymfatických uzlinách, pečeni, kostnej dreni, koži (hlavne vo vlasových folikulách), semenníkoch atď. [4], [5], [6]. ²¹⁰Po je približne 250 000 krát toxickejšie ako kyanovodík. LD₅₀ pre ²¹⁰Po je približne 1 μ g na 80 kg osobu, v porovnaní s 250 mg pre kyanovodík [7]. Pre jeho vysokú rádiotoxicitu (patrí medzi najradiotoxickejšie rádioizotopy). Alexander Litvinenko bol otrávený ²¹⁰Po [7]. ²¹⁰Po má vysokú špecifickú aktivitu, na úrovni 1,66 TBq/g, 1 g produkuje 166×10^{12} premen za sekundu, takže na produkciu 1 MBq rádioaktivity by bolo potrebných iba 0,6 μ g ²¹⁰Po. 1 mg ²¹⁰Po emituje toľko α -častíc, ako 5 g ²²⁶Ra [8]. Intenzívna radiácia miligramového množstva vzorky ²¹⁰Po rýchlo rozkladá väčšinu organických komplexujúcich činidiel a rozpúšťadiel. Kryštalové štruktúry tuhých látok sú rýchlo deštruované alebo pozmenené. Práve vysoká špecifická aktivita ²¹⁰Po je jedným z problémov pri práci s ním. ²¹⁰Po sa primárne (99,999%) premieňa α -premenou (s energiou častíc 5,304 MeV) na stabilné ²⁰⁶Pb. Z tohto dôvodu predstavuje alfa spektrometria najvhodnejšiu (a zároveň najbežnejšiu) metódu stanovenia ²¹⁰Po. Avšak jeden atóm zo 100 000 sa premieňa β -premenou (s energiou častíc 4,517 MeV) do excitovaného stavu ²⁰⁶Pb, ktoré sa následne deexcituje emisíou γ -fotónu (s energiou 803 keV), čo v závislosti od pozadia detektora dovoľuje (alebo nedovoľuje) stanoviť ²¹⁰Po gama-spektrometricky. Pri stanovení ²¹⁰Po sa postupovalo podľa českej technickej normy ČSN 75 7626 Jakost vod - Stanovení polonia 210.

Materiál a metódy

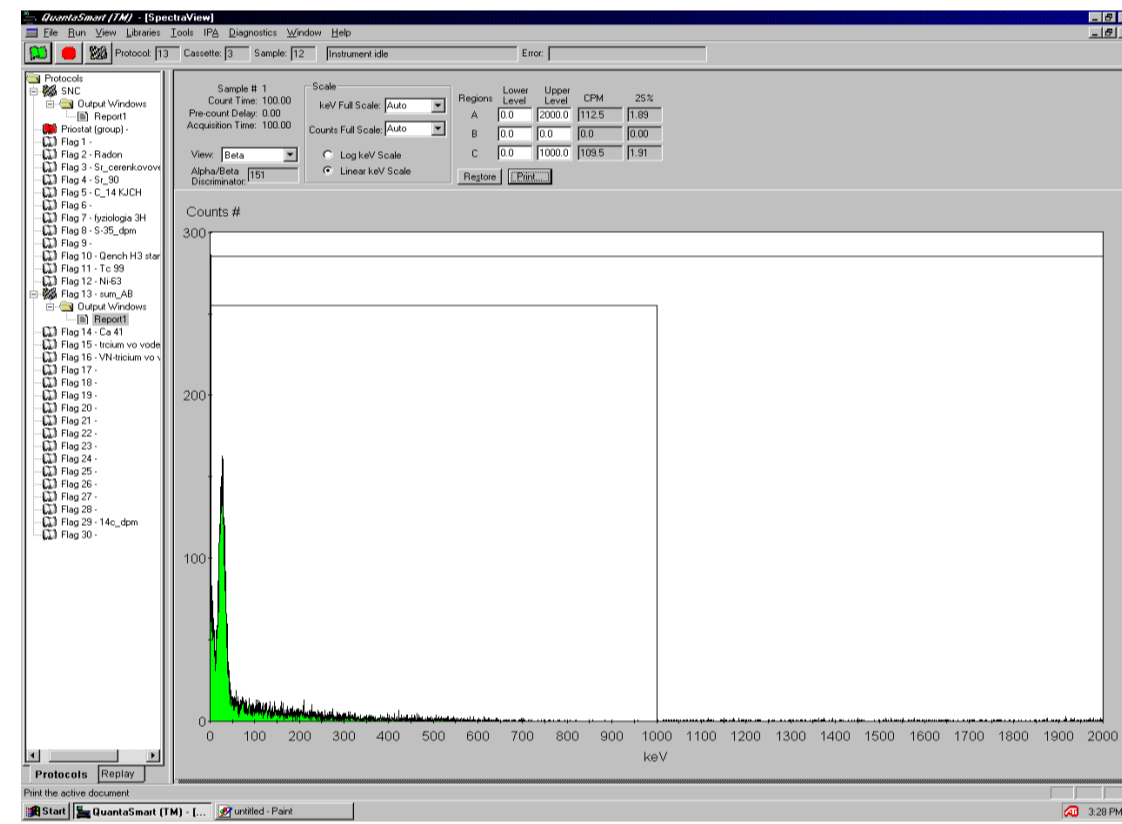
Do kadičky sa odmeria potrebné množstvo destilovanej vody ku ktorej sa pridá 1 ml roztoku ²¹⁰Pb ($a_0 = 1$ Bq.ml⁻¹). Počas miešania sa hodnota pH podľa potreby upraví vodným roztokom NH₄OH alebo HNO₃ na pH = 2,0 - 2,2 kvôli potlačeniu sorpcie ²¹⁰Po na skle nádoby. Do kadičky sa následne pridá 350 mg scintilátoru ZnS(Ag). Vzorka sa intenzívne mieša magnetickým miešadlom 4 min a následne sa prefiltruje. Filtrát sa premieňa destilovanou vodou oxkyslenou HNO₃ na pH = 2,0 - 2,2. Filter so vzorkou sa presunie na meraciu miskú, vysuší pri teplote 105 °C po dobu 30 min - 1 h. Preparát sa uchováva v tme a aktivita sa odmeria v intervale 2 až 5 dní po vysušení (kvôli oneskorenej luminiscencii) na prístroji NV 3103 pre meranie celkovej alfa aktivity pomocou scintilačnej sondy 61 PK 413. Doba merania je 6000 s.

Výsledky a diskusia

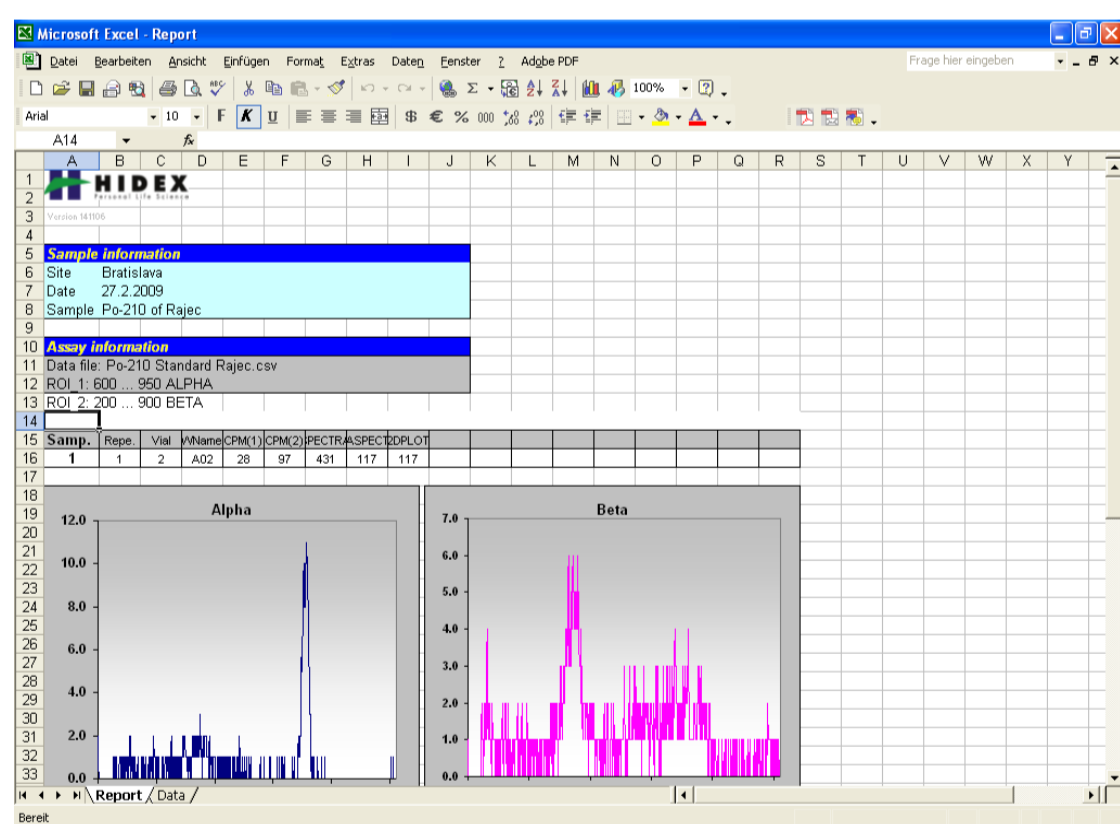
Práca sa delí na dve časti. V prvej časti boli optimalizované podmienky sorpcie ²¹⁰Po na ZnS(Ag) na modelových vzorkách. V druhej časti sa zisťovala objemová aktivita vzoriek minerálnych a podzemných vôd. Bola urobená charakterizácia zásobného roztoku ²¹⁰Pb s objemovou aktivitou 1 Bq.cm⁻³ meraním na kvapalinovom scintilačnom spektrometri Hidex 300 SL (Obr.1) a na Perkin Ellmer TriCab 2900 TR (Obr. 2, 3). Namerané hodnoty objemovej aktivity sú v zhode s vypočítanou hodnotou, čím sa overila správnosť zarobného zásobného roztoku.



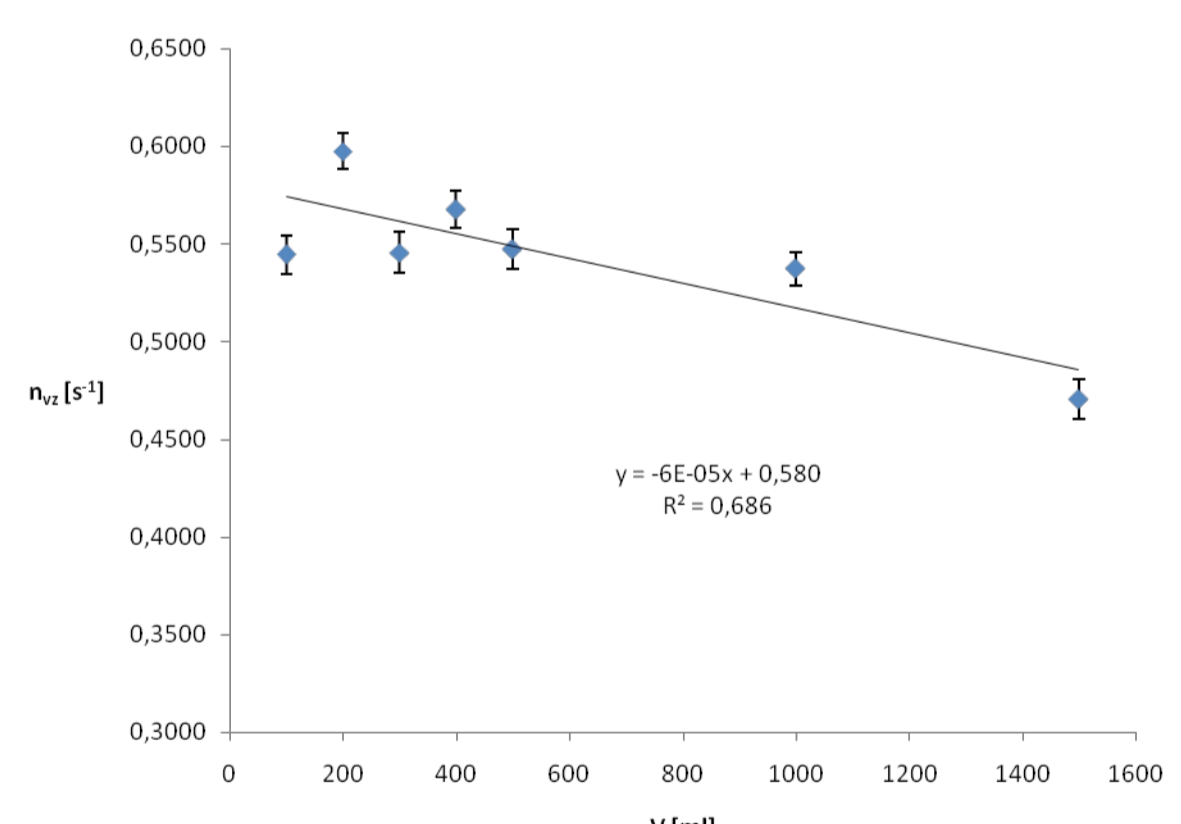
Obr. 2 Roztok ²¹⁰Pb v rovnováhe meraný na prístroji Perkin Ellmer TriCab 2900 TR



Obr. 3 Roztok ²¹⁰Pb v rovnováhe meraný na prístroji Perkin Ellmer TriCab 2900 TR



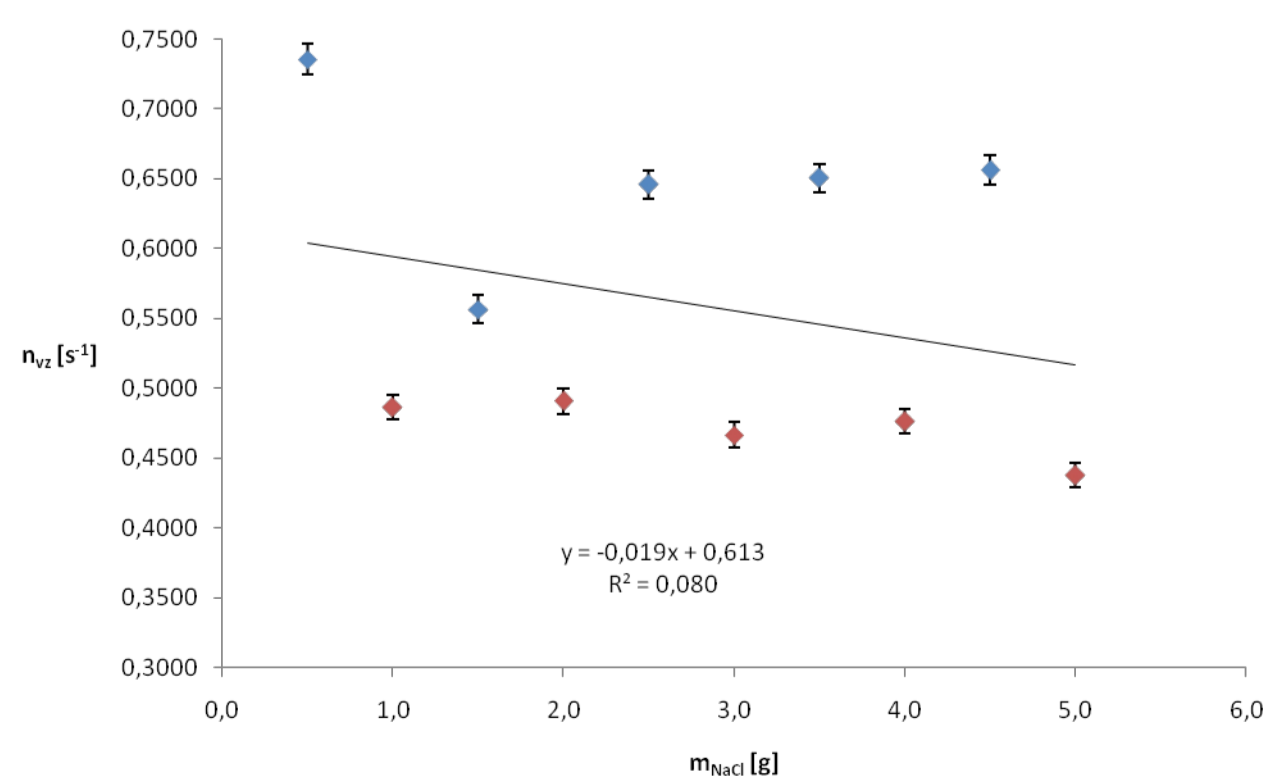
Obr.1 Charakterizácia zásobného roztoku ²¹⁰Pb (Hidex 300 SL)



Obr.4 Vplyv objemu vzorky na početnosť

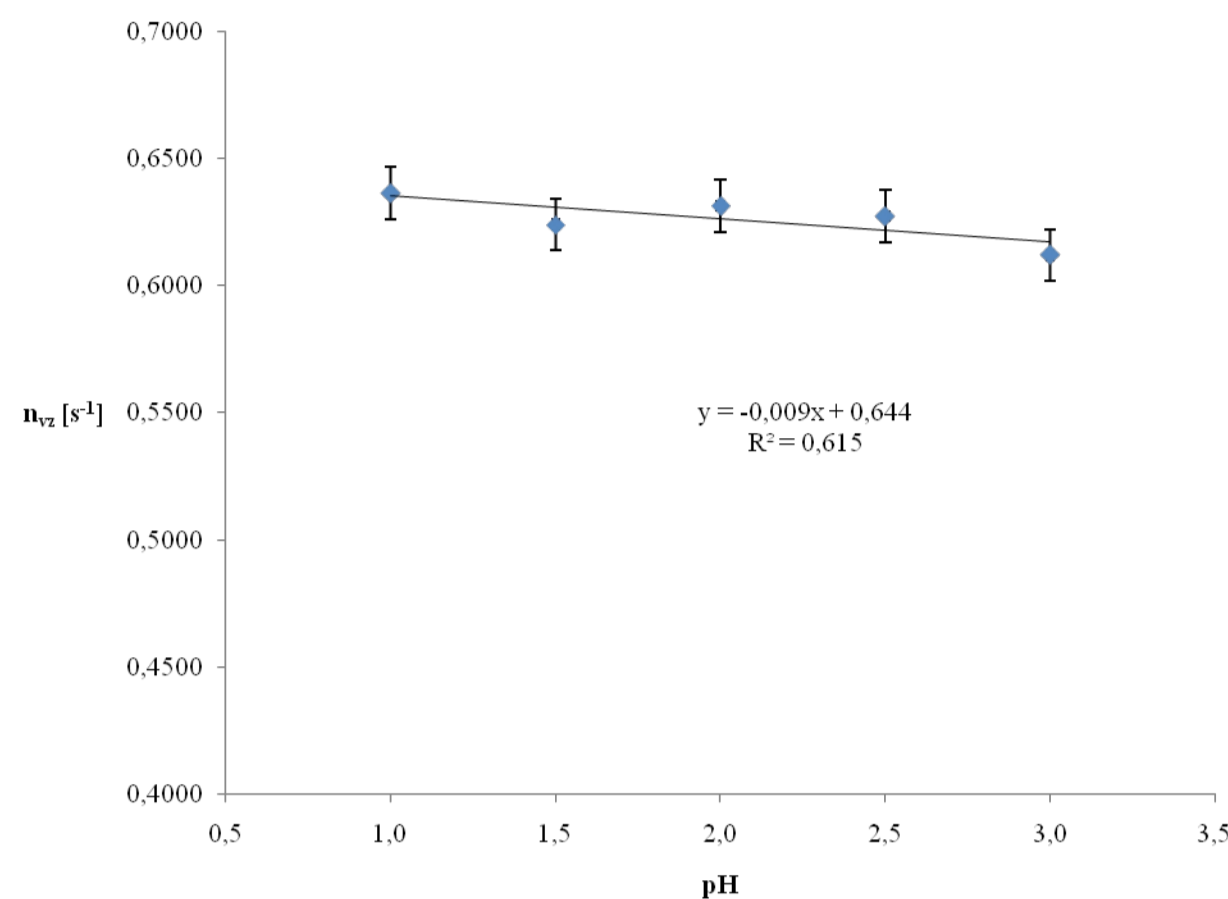
Sledoval sa vplyv objemu vzorky na početnosť. Postup prípravy vzoriek je zhodný s postupom v kapitole Materiál a metódy pričom sa menil iba objem vzoriek v rozsahu 100 - 1500 ml. Zistilo sa, že objem vzorky v rozsahu 100 - 1500 ml nemá výrazný vplyv na početnosť impulzov (Obr. 4), preto bol zvolený pracovný objem 500 ml.

Sorpčná metóda podľa českej technickej normy ČSN 75 7626 je určená na stanovenie objemovej aktivity ²¹⁰Po vo vzorkách vôd s veľmi nízkou koncentráciou nerozpustených látok, napríklad vo vzorkách podzemných a pitných vôd. Preto sa sledoval vplyv soľnosti vzorky na početnosť impulzov (Obr. 5). Vzorky sa pripravovali podľa postupu uvedeného v kapitole Meranie a postupy pričom sa používal objem vzoriek 500 ml a menilo sa množstvo pridanej soli (NaCl) v rozsahu 500 - 5000 mg. Na Obr. 5 je možné vidieť dve línie nameraných hodnôt. Rozdiel týchto línií je spôsobený tým, že spodná línia hodnôt bola nameraná s istým časovým oneskorením, keď sa začala prejavovať korózia na filtračnom zariadení, čo mohlo spôsobovať z dôvodu depozície ²¹⁰Po na povrchu stien aparatury pokles rádióchemického výťažku. Z výsledkov vyplýva, že soľnosť roztokov v danom rozsahu nemá na sorpciu významný vplyv.



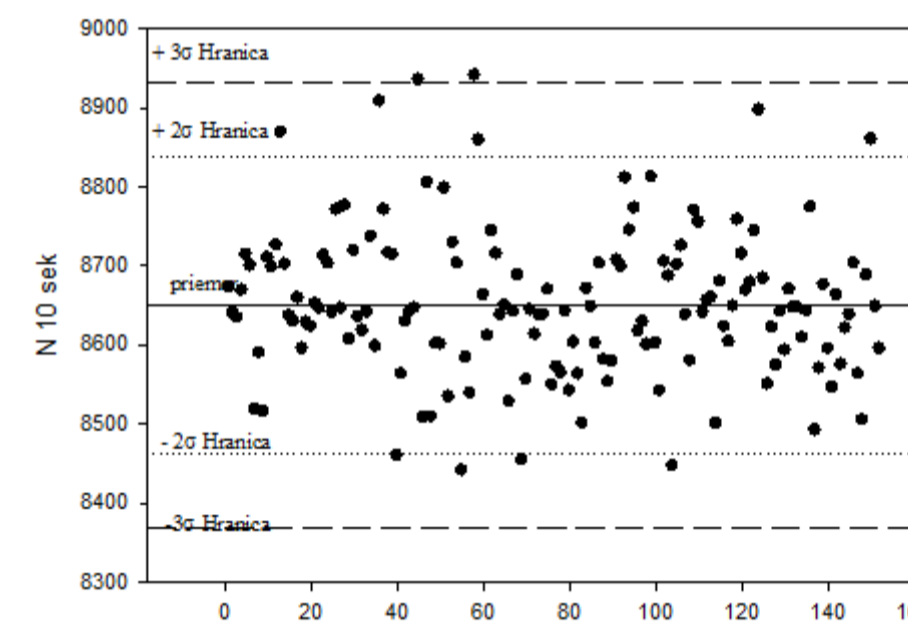
Obr. 5 Vplyv prítomnosti soli (NaCl) na početnosť

Podľa normy ČSN 75 7626 sa má sorpcia ²¹⁰Po na ZnS(Ag) uskutočňovať v kyslom prostredí (pH = 2,0 - 2,2). Z tohto dôvodu sa vplyv pH vzorky vody sledoval v rozmedzí 1 až 3 (Obr. 6). Vzorky sa pripravovali podľa postupu uvedeného v kapitole Meranie a postupy pri zvolenom objeme 500 ml a pH, ktoré sa menilo v rozsahu 1 - 3. Z nameraných hodnôt je zrejme, že pH vzorky v rozmedzí 1 až 3 nemá na početnosť impulzov výrazný vplyv. Preto sa pH vzorky upravovalo na pH = 2,0 - 2,2 podľa normy.



Obr. 6 Vplyv pH vzorky na početnosť

Každé meranie vzorky bolo sprevádzané kontrolným meraním etalónu ²⁴¹Am za účelom kontroly detekčného systému (Obr. 7).



Obr. 7 Regulačný diagram prístroja NV 3103 pre meranie celkovej alfa aktivity pomocou scintilačnej sondy 61 PK 413

V rámci optimalizácie metódy boli na filtráciu použité tri typy filtrov: papierové filtre, filtre zo sklenených vlákien a membránové filtre (Synpor a Pragopor). Pre všetky tri typy filtrov boli namerané hodnoty početnosti veľmi blízke. Avšak kvalita preparátov klesala v poradí sklenené filtre, Synpor filtre a papierové filtre. Z dôvodu dostupnosti boli zvolené membránové filtre Synpor.

Vo všetkých minerálnych vodách, s výnimkou Čerínskej a Brusnianky, boli namerané objemové aktivity ²¹⁰Po na úrovni menej ako MDA (Tab. 1). V minerálnej vode Čerínska bola nameraná objemová aktivita ²¹⁰Po 0,0128 Bq.dm⁻³, čo môže byť v súlade so zvýšenou sumárnou alfa aktivitou v tejto vode na úrovni 2,17 Bq.dm⁻³ [9], pričom odovodená zásahová úroveň sumárnej alfa aktivity pre prírodné minerálne stolové vody a ostatné stolové vody je 1 Bq.dm⁻³ podľa vyhlášky MZ SR Z. z. č. 528/2007. V minerálnej vode Brusnianka bola nameraná objemová aktivita ²¹⁰Po na úrovni 0,0155 Bq.dm⁻³ (Tab. 1).

Tab. 1 Vzorky prírodných minerálnych vôd

voda	Prameň	soľnosť [mg.dm ⁻³]	V [cm ³]	a ₀ ±U [Bq.dm ⁻³]	R [%]
Mitická	MP-1 Trenčianske Mitice	1827,0	500	<MDA	98,50
Rajec	Rajec, Rajecká lesná	326,0	500	<MDA	95,21
Korytnická	Ludovít, k. ú. Liptovská Osada	3110,0	500	<MDA	95,93
Lubovnianska	LZ-6 Veronika, Lubovnianske kúpele	2374,2	500	<MDA	96,77
Čerínska	Čam-1-Čačin	2017,0	500	0,0128	94,06
Budiš	B-5 a B-6, Budiš	2406,0	500	<MDA	109,27
Baldovská	BV-1, Baldovce	1544,0	500	<MDA	103,90
Slatina	BB-2, Slatina	1714,0	500	<MDA	96,37
Fatra	Fatra II./BJ-2, Martin-Záturčie	2911,0	500	<MDA	103,43
Kláštorná	KM1, k. ú. Kláštor pod Znievom	1863,0	500	<MDA	98,78
Salvator	S2 Lipovce	2505,0	500	<MDA	97,78
Gemerka	HVŠ-1, Tornal'a	2294,0	500	<MDA	89,93
Brusnianka	Ondrej, Brusno	1958,0	500	0,0155	100,98
Korytnická liečivá	Klement, k. ú. Liptovská Osada	3300,0	500	<MDA	96,07
Cigeľská	CH-1 Štefan, k. ú. Cigeľka	21105,0	500	<MDA	93,43
Šaratica		12785,0	500	<MDA	82,08

Záver

Na modelových roztokoch sme optimalizovali podmienky separácie ²¹⁰Po na ZnS(Ag). Sledoval sa vplyv objemu vzorky, pH vzorky a vplyv prítomnosti soli (NaCl) vo vzorke na sorpciu ²¹⁰Po. Zistilo sa, že objem vzorky v rozmedzí 100 - 1500 ml, pH vzorky v rozmedzí 1 - 3 a soľnosť v rozmedzí 0,5 - 5 g/500 ml destilovanej vody nemá výrazný vplyv na sorpciu ²¹⁰Po. Na základe týchto výsledkov boli zvolené podmienky pre sorpciu ²¹⁰Po na ZnS(Ag) zo vzoriek minerálnych vôd: objem vzorky 500 ml pri pH = 2,0 - 2,2, čo je v súlade s normou ČSN 75 7626 Jakost vod - Stanovení polonia 210. Bola vypočítaná minimálna detekovateľná aktivita (MDA) pre ²¹⁰Po - 0,0097 Bq.dm⁻³. Objemová aktivita ²¹⁰Po stanovená metódou sorpcie ²¹⁰Po na ZnS(Ag) bola vo všetkých prípadoch nižšia ako minimálna detekovateľná aktivita (Tab.1), čím spĺňajú úroveň najvyššej prípustnej hodnoty objemovej aktivity ²¹⁰Po v prírodných minerálnych vodách 0,5 Bq.dm⁻³ podľa vyhlášky MZ SR č. 528/2007 Z. z..

Zoznam použitej literatúry

- [1] Stannard, J. N. 1988. Radioactivity and Health A History. Baalman RW (ed.). Pacific Northwest Laboratory, DOE/RL/01830-T59 (DE88013791), Richland, WA.
- [2] Cohen, N.: Final Report prepared for Henry B. Spitz, 1989
- [3] Roessler, G.: Health Phys News.35(2), 2007, p. 1-8.
- [4] Harrison, J., Leggett, R., Lloyd, D., Phipps, Scott, B.: J. Radiol Prot. 2007, 27, 2000, p. 17-40.
- [5] Moroz, B. B., Parfenov, Y. D.: Atomizdat. Translation Series Report AEC-tr-7300, Biology and Medicine (TID 4500), Moskva, 1971
- [6] Leggett, R. W., Eckerman, K. F.: Science Total Environ. 275, 2001, p. 109-125.
- [7] WIKIPEDIA [citované 6. marec 2009]. Posledná úprava: 6. Marec 2009. Dostupné na: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Polonium>>.
- [8] ANL (Argonne National Laboratory), [citované 3. február 2009]. Posledná úprava: august 2005. Dostupné na: <<http://www.ead.anl.gov/pub/doc/polonium.pdf>>
- [9] Minčáková F., Vršková M., Belanová A., Merešová J.: Obsah rádionuklidov v balených minerálnych a liečivých vodách na Slovensku, 2005, Vodohospodársky spravodajca č. 5-6/2005, Výskumný ústav vodného hospodárstva Bratislava