

# Stanovenie $^{90}\text{Sr}$ kvapalinovou scintilačnou spektrometriou vo vzorkách kontaminovaných vôd

Jarmila Ometáková, Silvia Dulanská

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

e-mail: jarka.ometakova@gmail.com

## ÚVOD

Extrakcia na tuhej fáze, SPE (SPE z angl. solid phase extraction) bola vyvinutá ako odozva na potrebu stále efektívnejších a jednoduchších separačných metód, pretože konvenčné metódy sú časovo náročné, mnohokrát nedostatočne selektívne a ich kinetika je obvyčajne pomalá. Separácie používajúce SPE boli komercializované v priemyselných a aj analytických aplikáciách.

SPE je široko využívaná technika určená na izoláciu stopových množstiev prvkov, koncentráciu analytu, predovšetkým z kvapalných vzoriek (napr.: povrchové, podzemné (Fiskum et al., 2000) alebo pitné vody) a tiež z rádioaktívnych odpadov (Kameo et al., 2007; Heynen et al., 2007).

Dlhožijúci  $^{90}\text{Sr}$  vzniká s výťažkom 6% pri jadrovom štiepení (na 100 štiepení vzniká 6 atómov  $^{90}\text{Sr}$ ) (Argonne National Laboratory, 2006), takže jadrové testy a jadrová energetika sú jeho hlavnými zdrojmi. Rádioaktívny  $^{90}\text{Sr}$  sa chemicky podobá s vápnikom, je jeho nutričným analógom, čo je dôvodom jeho ľahkej pohyblivosti v biologických systémoch. Dokáže nahrádzať vápnik v kostiach a v chrupkách a tak následne ožarovať kostnú dreň. Preto predstavuje značné biologické riziko pre krvotvorbu. K ľuďom sa rádioaktívny dostáva buď priamo požitím kontaminovaných plodín, alebo cez pôdu a koreňový systém, napr. cez ďalšie články reťazca (mäso, mlieko, syry, vajcia). Mlieko predstavuje relatívne najmenej kontaminovaný prírodný zdroj v ľudskej potrave, je však základnou zložkou potravy, a preto sa stáva kvantitatívne najvýdatnejším zdrojom stroncia (Harangozó, Tölgyessy, 2000).

Cieľom práce bola optimalizácia podmienok stanovenia  $^{90}\text{Sr}$  pomocou 3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disku a sorbentu AnaLig<sup>®</sup> a stanovenie  $^{90}\text{Sr}$  v reálnej vzorke podzemnej prísakovej vody RS-10 z kontrovaného pásma JE Jaslovské Bohunice. Za týmto účelom boli použité 3 komerčne dostupné produkty (3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disk, 2 typy sorbentu AnaLig<sup>®</sup> s rôznou zrnitosťou a sorbent Sr-Resin) a dve klasické metódy (uhlíčanové zrážanie a kvapalinová-kvapalinová extrakcia). Metódy boli porovnané z hľadiska časovej náročnosti, manipulácie a rádiochemických výťažkov.

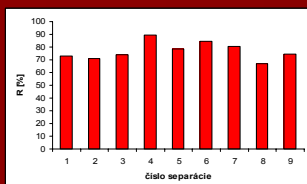
## Metódy použité na stanovenie $^{90}\text{Sr}$ :

1. Sorbent AnaLig<sup>®</sup> Sr-01 (2 typy s rôznou zrnitosťou)
2. 3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disk
3. Sorbent Sr-Resin
4. Extrakcia s tributylfosfátom
5. Uhlíčanové zrážanie

## AnaLig<sup>®</sup> Sr-01

Stabilné a vysoké rádiochemické výťažky pre Analig<sup>®</sup> Sr-01 možno očakávať pri separácii stroncia z prostredia  $\text{HNO}_3$  v koncentračnom rozmedzí 0,1-10 mol.dm<sup>-3</sup>. Pri 0,001 mol.dm<sup>-3</sup>  $\text{HNO}_3$  chemický výťažok klesá približne k 30 % (Remenc, 2006). AnaLig<sup>®</sup> Sr-01 je vhodný na zakonzentrovanie stroncia, najmä zo vzoriek s vysokým obsahom  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{K}^+$ .

Na modelovej vzorke (2 mol.dm<sup>-3</sup>  $\text{HNO}_3$  +  $^{90}\text{Sr}$ ) bola overená možnosť viacnásobného použitia sorbentu AnaLig<sup>®</sup> Sr-01 sledovaním rádiochemického výťažku R pomocou stopovacieho rádioaktívneho  $^{85}\text{Sr}$ , ktorá sa potvrdila (graf 1).



Graf 1 Rádiochemické výťažky  $^{85}\text{Sr}$  pre jednotlivé separácie na sorbente AnaLig<sup>®</sup> Sr-01 so zrnitosťou 60–100 mesh.

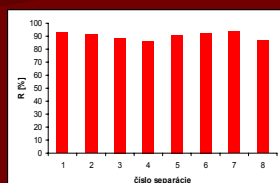
## 3M<sup>TM</sup>Empore Sr Rad Disk

Kombinuje vysokú selektivitu SuperLig<sup>®</sup> materiálu s Empore<sup>TM</sup> membránami firmy 3M Empore<sup>TM</sup> disk je zložený z matrice z polytetrafluóretylénu, na ktorej je nanesený iónovoselektívny sorbent obsahujúci stroncium-selektívny crown-éter spojený s  $\text{SiO}_2$ -nosičom

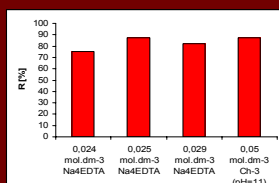
Na modelovej vzorke bola overená možnosť viacnásobného použitia sorbentu AnaLig<sup>®</sup> Sr-01 sledovaním rádiochemického výťažku R pomocou stopovacieho rádioaktívneho  $^{85}\text{Sr}$ , ktorá sa potvrdila.

Ani po 8. separácii rádiochemický výťažok neklesol pod 87 % (graf 2). Keďže cena jedného 3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disk je 30 €, možnosť viacnásobného použitia má priaznivý vplyv najmä na cenu jednej analýzy.

Na modelovej vzorke boli optimalizované podmienky SPE separácie  $^{90}\text{Sr}$  na 3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disk z hľadiska použitia elučného činidla a jeho vhodnej koncentrácie. Zistili sme, že na elúciu  $^{90}\text{Sr}$  sú rovnako vhodné komplexujúce činidlá  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  a chelátom-3 s koncentraciou 0,025-0,05 mol.dm<sup>-3</sup> (graf 3). Podmienkou účinnej separácie s chelátomom-3 je úprava pH=9-11. Pred eluovaním stroncia z disku doporučujeme disk premyť s približne 3 ml destilovanej vody na uľahčenie konverzie kyslého pH sorbentu na zásadité.



Graf 2 Rádiochemické výťažky  $^{85}\text{Sr}$  pre jednotlivé separácie na 3M<sup>TM</sup>Empore Sr Rad Disk



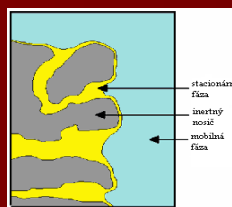
Graf 3 Porovnanie priemerných rádiochemických výťažkov  $^{85}\text{Sr}$  pre elučné činidlá s rôznou koncentraciou

## Sr-Resin

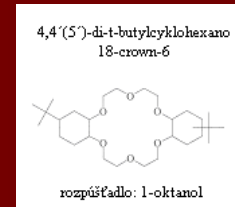
Extraktívna chromatografia v posledných rokoch nahrádza klasické metódy separácie rádioaktívnych látok a je vhodná na separáciu rádioaktívnych látok z rôznych typov vzoriek. Kombinuje selektivitu kvapalnej-kvapalnej extrakcie a jednoduchosť chromatografickej kolóny.

Pri extraktívnej chromatografii sa ako stacionárna fáza používa organické činidlo (alebo jeho roztok v organickom rozpúšťadle) zakotvené na pevnom hydrofóbnom nosiči (obr. 1). Inertný nosič je obvykle pórovitý  $\text{SiO}_2$  alebo organický polymér. Mobilnou fázou bývajú vodné roztoky elektrolytov. Obe fázy sú nemiešateľné, preto rozdelenie látky je určené len hodnotou rozdeľovacieho pomeru D; odpadá vplyv medzifázy, ktorá má napr. pri papierovej chromatografii významný vplyv.

Sr-Resin bola vyvinutá firmou Eichrom. Extraktívny systém tvorí 1 mol.dm<sup>-3</sup> 4,4(5')-di-t-butylcyklohexano-18-crown-6 v 1-oktanolu (obr. 2) ukotvený na inertnom chromatografickom nosiči.



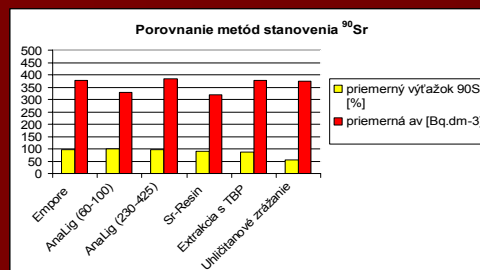
Obr. 1 Systém extraktívnej chromatografie



Obr. 2 18-crown-6

## Stanovenie $^{90}\text{Sr}$ vo vzorke kontaminovanej vody

V reálnej vzorke vody RS-10 sme pomocou piatich rozličných metód stanovili objemovú aktivitu  $^{90}\text{Sr}$ . Použili sa tri komerčne dostupné sorbenty: 3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disk, dva typy AnaLigu s rôznou zrnitosťou, Sr-Resin a dve klasické metódy: kvapalná extrakcia s TBP a uhlíčanové zrážanie. Rádiochemický výťažok sme sledovali pridaním stopovacieho rádioaktívneho  $^{85}\text{Sr}$ . V grafe 4 sú priemerné výťažky dosiahnuté použitím jednotlivých metód a tiež priemerné objemové aktivity  $^{90}\text{Sr}$ .



Graf 4 Grafické porovnanie metód stanovenia  $^{90}\text{Sr}$

Najvyšší priemerný rádiochemický výťažok  $^{90}\text{Sr}$  bol dosiahnutý použitím AnaLigu<sup>®</sup> so zrnitosťou 60-100 mesh, a to 99,23 %. Priemerné rádiochemické výťažky jednotlivých metód ďalej klesali v poradí: AnaLig<sup>®</sup> so zrnitosťou 230-425 mesh 97,47 %, 3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disk 96,26 %, sorbent Sr-Resin 89,06 %, kvapalná extrakcia s TBP 86,75 %. Najnižší priemerný rádiochemický výťažok bol dosiahnutý uhlíčanovým zrážaním, 53,96 %.

## ZÁVER

Všetky použité separačné metódy na separáciu stroncia boli porovnané aj z hľadiska manipulácie a časovej náročnosti. Hlavnou nevýhodou klasických metód bola časová náročnosť, použitie koncentrovateľných kyselín a veľké množstvo vzniknutých odpadov. Práca s komerčne dostupnými produktami (3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disk, AnaLig<sup>®</sup>, Sr-Resin) je veľmi jednoduchá, čo je dôležité obzvlášť pri práci s rádioaktívnymi vzorkami. Použitie 3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disku má v porovnaní s ostatnými technikami veľkú časovú výhodu. Jedna separácia na 3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disku trvá v priemere 20 minút. Výhodou separácie na AnaLig<sup>®</sup> Sr-01 je širší rozsah pH (0-7) jeho použiteľnosti, čo predstavuje časovú výhodu pri úprave vzorky na rozdiel od 3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disku a Sr-Resin. Pri vykonaní t-testu bol pri 95 % hladine významnosti zistený štatisticky významný rozdiel v objemových aktivitách medzi separáciami na sorbentoch AnaLig<sup>®</sup> a Sr-Resin, ale nebol potvrdený rozdiel v hodnotách objemových aktivít  $^{90}\text{Sr}$  medzi separáciami AnaLig<sup>®</sup> a 3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disk a s extrakciou s TBP.

Zistili sme, že separácia  $^{90}\text{Sr}$  na sorbentoch AnaLig<sup>®</sup> Sr-01, 3M Empore<sup>TM</sup> Sr Rad Disk je rovnako účinná ako separácia na Sr-Resin v takých maticiacich akou je kontaminovaná voda.

## LITERATÚRA

Argonne National Laboratory: *Strontium-Human Health Fact Sheet* [online], [citované 7.3.2008].

Posledná úprava: november 2006. Dostupné na internete.

<<http://www.ead.anl.gov/pub/doc/Strontium.pdf>>

Fiskum S. K., Riley R. G., Thompson C. J.: *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. Vol. 245, No. 2, 2000, p. 261-272.

Kameo K., et al.: *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. Vol. 274, No. 1, 2007, p. 71-78.

Harangozó M., Tölgyessy J.: *Rádiokológia*; Vysokoškolské skriptá, Univerzita Mateja Bela, Banská Bystrica, 2000, ISBN 80-8055-346-7.

Heynen F., Minne E., Hallez S.: *Radiochim. Acta*. Vol. 95, No. 9, 2007, p. 529-534.

Remenc B.: *Czechoslovak Journal of Physics*. Vol. 56, 2006, Suppl. D.

## Podakovanie:

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-20-007105.