

Použitie rôznych metód stanovenia stroncica v podzemných vodách

Silvia Dulanská, PriF UK Bratislava

Vzhľadom na nízke úrovne aktivity Sr-90 vo vodách je potrebné používať na rádiochemickú analýzu objemy rádovo desiatky litrov.

Vzorky vody môžu byť objemovo zmenšené odparovaním, pomocou ionomeničov - katiónov, alebo spoluzrážaním (napr., uhličitan vápenatý alebo fosforečnan vápenatý).

Po základnom zakoncentrovaní stanovenie stroncia sa môže uskutočniť rôznymi rádiochemickými metódami, no čoraz častejšie sa používa extrakčno - chromatografická metóda s komerčným sorbentom Sr·Spec® - resin.

Oveľa menej sa používa metóda separácie pomocou 3M™ Empore Strontium Rad Disk a najmä sorbentu AnaLig® Sr. V práci sme sa venovali porovnaniu separácie ⁹⁰Sr uvedenými činidlami zo vzoriek podzemných vôd.

SPE extrakcia

Na izoláciu a zakoncentrovanie RN prítomných vo vode, možno okrem extrakcie v systéme l-l použiť aj extrakciu na tuhej fáze.

Extrakcia tuhou fázou (SPE) je jednostupňová metóda rozdelenia analytu medzi dve nemiešateľné fázy, z ktorých je jedna fáza tuhá. Do tejto tuhej fázy prechádza analyt z plynnej alebo kvapalnej fázy.

Metóda SPE sa používa k odberu a úprave vzoriek najčastejšie v spojení so separačnými metódami.

Našla intenzívne použitie v environmentálnej analýze stopových nečistôt v ovzduší, vode a pôde. Metóda sa rovnako používa vo farmácii, toxikológii a klinickej chémii.

Pri použití SPE sa dá ľahko vyhnúť problémom, ktoré so sebou prináša iná metóda prípravy vzorky extrakcia kvapalina-kvapalina. Najdôležitejšou výhodou oproti extrakcii kvapalina-kvapalina je zníženie spotreby organických rozpúšťadiel, ktoré sú často zaradované medzi jedovaté látky, látky ničiace ozónovú vrstvu, alebo sú inak nebezpečné. SPE metóda má radu výhod, medzi ktoré patrí

- ❖ selektivita
- ❖ citlivosť
- ❖ opakovateľnosť
- ❖ možnosť automatizáci
- ❖ možnosť spojenia s inými analytickými metódami
- ❖ finančná dostupnosť
- ❖ jednoduchý postup
- ❖ nízka spotreba rozpúšťadiel
- ❖ úspora času pri príprave vzorky
- ❖ vysoký výťažok
- ❖ eluát je bez emulzií
- ❖ rýchlosť

Vývojom produktov SPE sa zaoberá IBC Advanced Technologies, Inc a 3M na základe tzv. molekulovej rozpoznávacej technológie. V spolupráci IBC, 3M a Argonne National Lab. bol vyvinutý efektívny separačný komerčne dostupný produkt na separáciu stroncia, kombinujúci selektivitu SuperLig a Empore membránami tzv. 3M™Empore Strontium Rad Disk.



3M™ Empore™ Stroncium Rad Disk obsahuje iónovoselektívny crown éter 4,4' (5')-di-*t*-butylcyklohexano-18-crown-6 (DtBuCH18C6), zakotvený na inertnú matricu z polytetraflouretylénu a silikagélu a je iónselektívny pre separáciu stroncia.

(metodika viazaného sorbentu a povrchovo aktívnych častíc na matrici, ktoré sú pevne formované do membrány)

Chemickú rovnováhu extrakčnej chromatografie stroncia s crown éterom vystihuje rovnica:



SPE je možné využívať ako kolónový systém (AnaLig) alebo ako extrakčné disky (Empore™). Výhody extrakčných diskov - niekoľko krát vyššia rýchlosť toku ako v prípade kolónových systémov. SPE kolónky so sorbentom, sorbent je uložený v trubičkách z polypropylénu alebo so skla, alebo zlisovaný so sklenenými vláknami do diskov

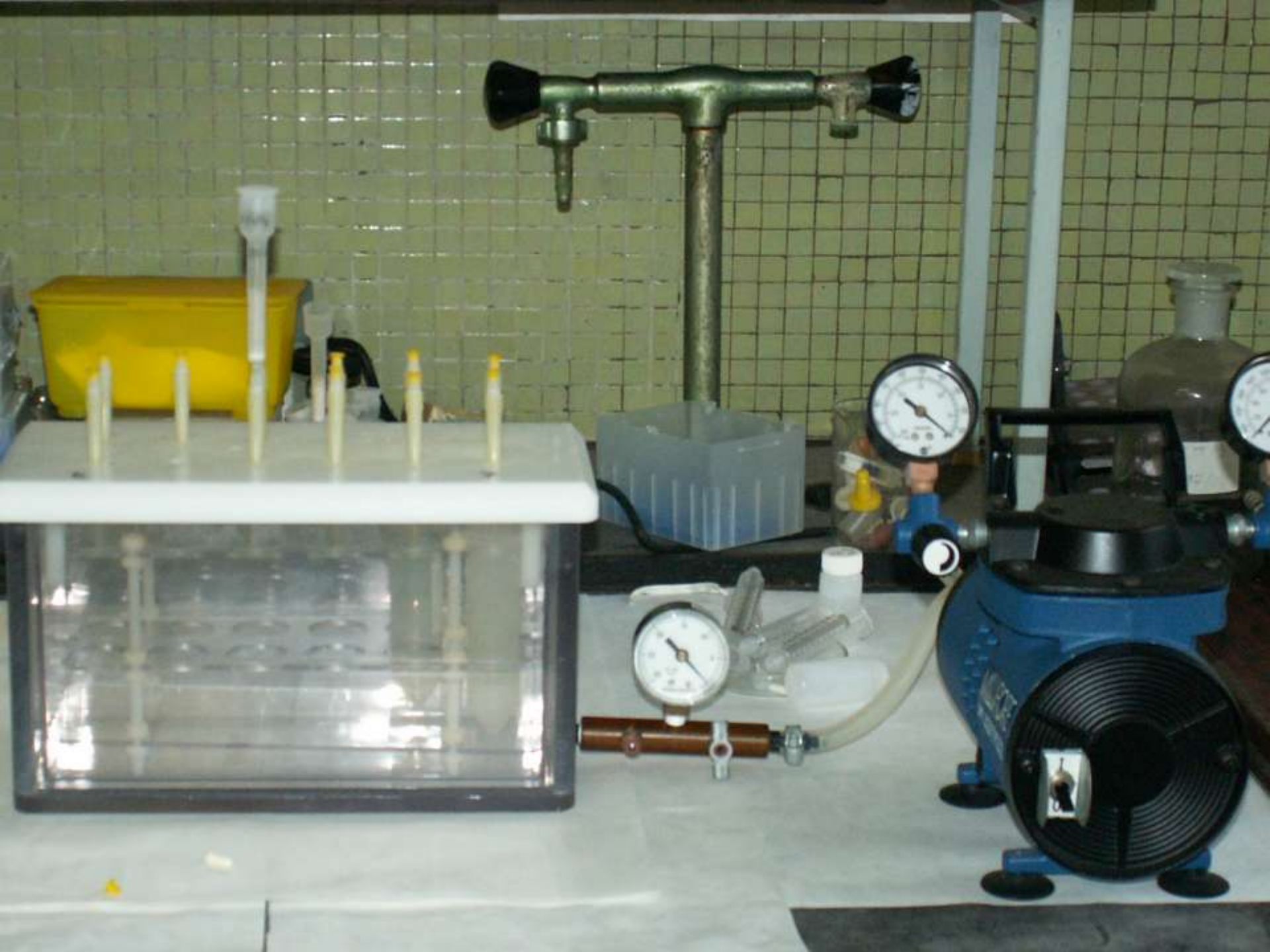


Typický SPE postup zahŕňa 4 kroky:

- **Zmäčanie** SPE kolónky /kondicionácia/ - vhodnými organickými rozpúšťadlami napr. Empore Sr je metanol - zabezpečujú solvatáciu sorbentu, a tým aj interakciu s maticou vzorky
- **Zrovnováženie /ekvilibrácia/** môže zvyšovať retenciu analytov. Uskutočňuje sa pomocou rozpúšťadla, ktoré je svojou chemickou povahou vhodné pre danú vzorku. (pre Sr je 2-3M HNO₃).
- **Aplikácia** vzorky na SPE kolónku - Je nevyhnutné zachovať dostatočne dlhú dobu kontaktu vzorky so sorbentom. Príliš rýchly prietok vzorky kolónkou môže mať za následok zníženie výťažnosti.
- **Premytie** kolónky / elúcie interferentov/ - Je nevyhnutné zachovať dostatočne dlhú dobu kontaktu vzorky so sorbentom. Príliš rýchly prietok vzorky kolónkou môže mať za následok zníženie výťažnosti.
- **Desorpcia** analytov z SPE kolónky- výber vhodného rozpúšťadla. Pre desorpciu stroncia - EDTA, Na₄EDTA (0,03-0,05M). Po extrakcii na tuhú fázu je analyt v roztoku, obsahuje minimum interferujúcich látok a je v dostatočnej koncentrácii.

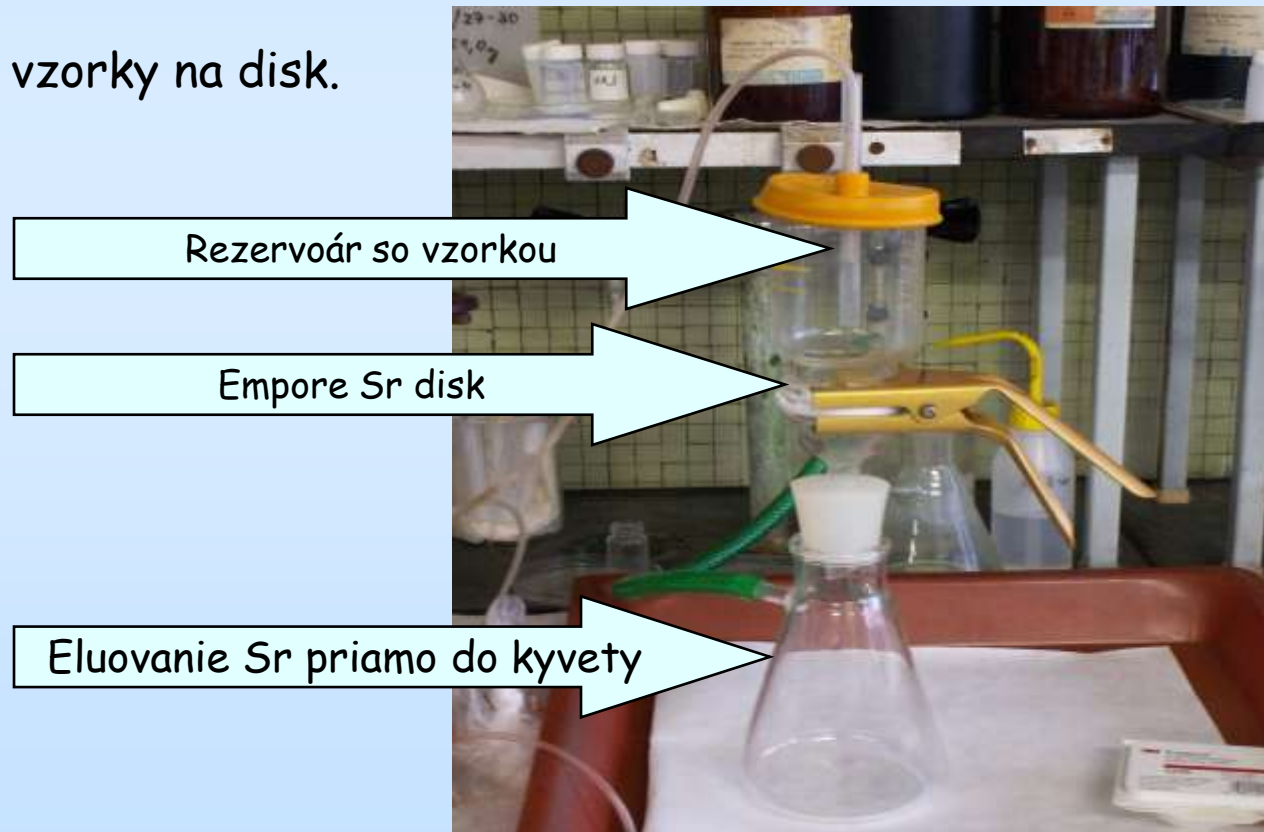
Postup separácie ^{90}Sr na AnaLig Sr-01.

- ❖ Na sledovanie rádiochemického výt'azku sa do analyzovanej vzorky pridá rádionuklid ^{85}Sr a upraví sa pH vzorky pomocou HNO_3 .
- ❖ Do pripravenej separačnej kolóny sa pridá 0,5 g sorbentu AnaLig Sr-01 dispergovaného v $1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$.
- ❖ Kolóna sa kondiciuje 10 ml $1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$.
- ❖ Nanesenie roztoku vzorky (pH 1- 4).
- ❖ Nádoba so vzorkou sa vypláchne 2 x 5 ml $1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ a nanesie na kolónu.
- ❖ Kolóna sa premyje s 3 ml H_2O .
- ❖ Kolóna sa premyje s 3 ml $0,05 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ Na}_4\text{EDTA}$, (čas porušenia rádioaktívnej rovnováhy ^{90}Y - ^{90}Sr a začiatok nárastu ^{90}Y).
- ❖ Eluovanie stroncia z kolóny s 15 ml elučného činidla (Na_4EDTA , alebo chelatón-3), frakcia sa zachytáva priamo do scintilačnej nádoby. Rádiochemický výt'azok ^{85}Sr sa meria na HPGE detektore (514keV).
- ❖ Získaná frakcia sa zmeria po náraste ^{90}Y na kvapalinovom scintilačnom spektrometre TRI CARB 2260.



Postup separácie na Empore™ Strontium rad disk.

- ❖ Vzorka sa upraví do prostredia $2 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, pridá sa stopovací rádionuklid ^{85}Sr na stanovenie rádiochemického výt'azku ^{90}Sr .
- ❖ Empore™ Stroncium Rad Disk sa vloží do aparatury.
- ❖ Disk sa kondiciuje 10 ml metanolu, pričom disk počas všetkých krokoch separácie nesmie vyschnúť.
- ❖ Disk je premytý s 20 ml $2 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ konštantným prietokom 50 ml/min.
- ❖ Nanesenie vzorky na disk.



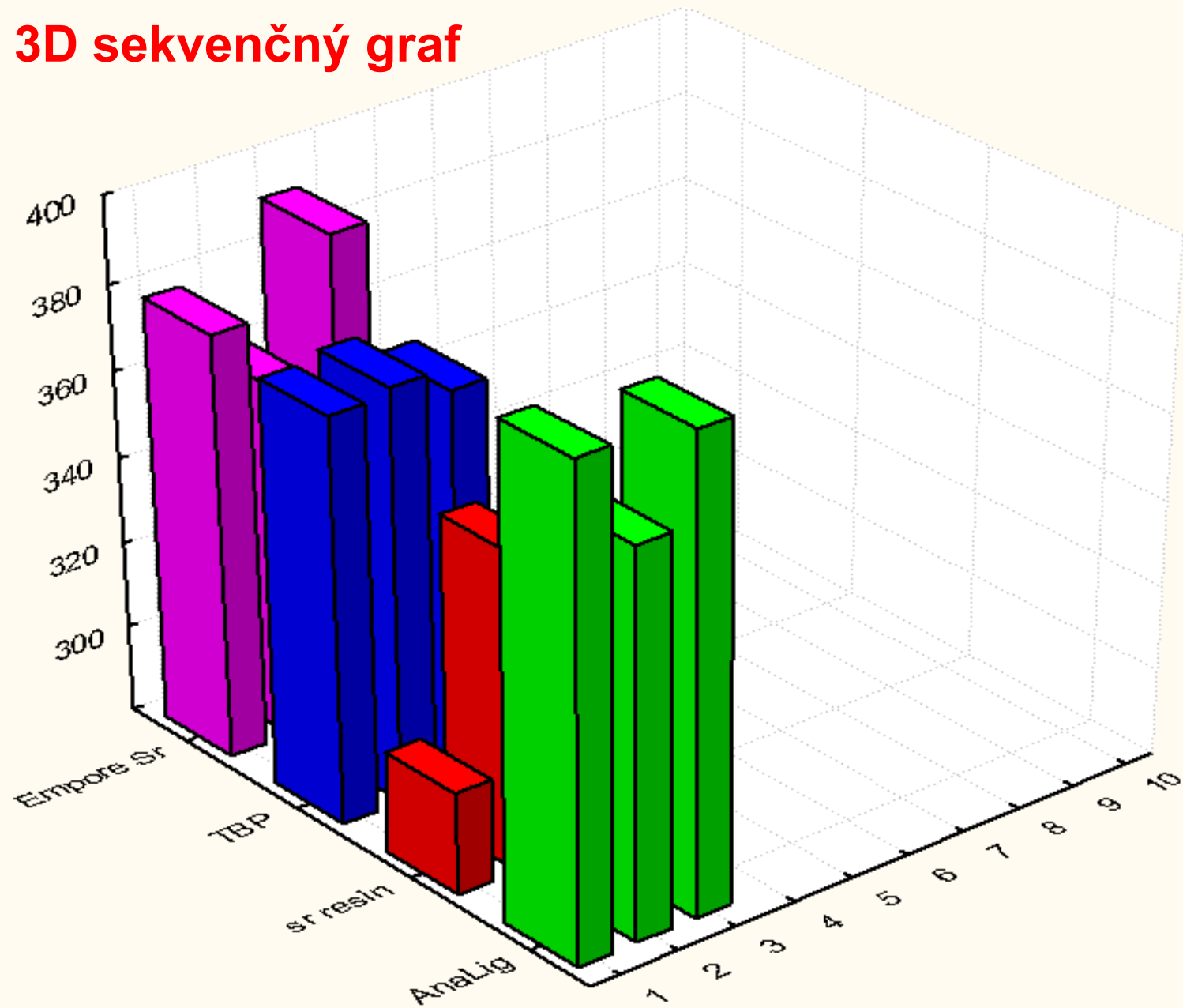
- ❖ Premytie disku s 20 ml 2 mol.dm⁻³ HNO₃ konštantným prietokom 50 ml/min, premytie disku s 5ml H₂O.
- ❖ Premytie disku s 3 ml Na₄EDTA (c = 0,05 mol.dm⁻³) (čas porušenia rovnováhy a začiatok nárastu ⁹⁰Y).
- ❖ Eluovanie stroncia z disku s 15 ml elučného činidla (Na₄EDTA, alebo chelatón-3), frakcia sa zachytáva priamo do scintilačnej nádoby
- ❖ Rádiochemický výt'azok ⁸⁵Sr sa meria na HPGE detektore (E = 514keV).
- ❖ Získaná frakcia sa zmeria po náraste ⁹⁰Y na kvapalinovom scintilačnom spektrometre TRI CARB 2260.

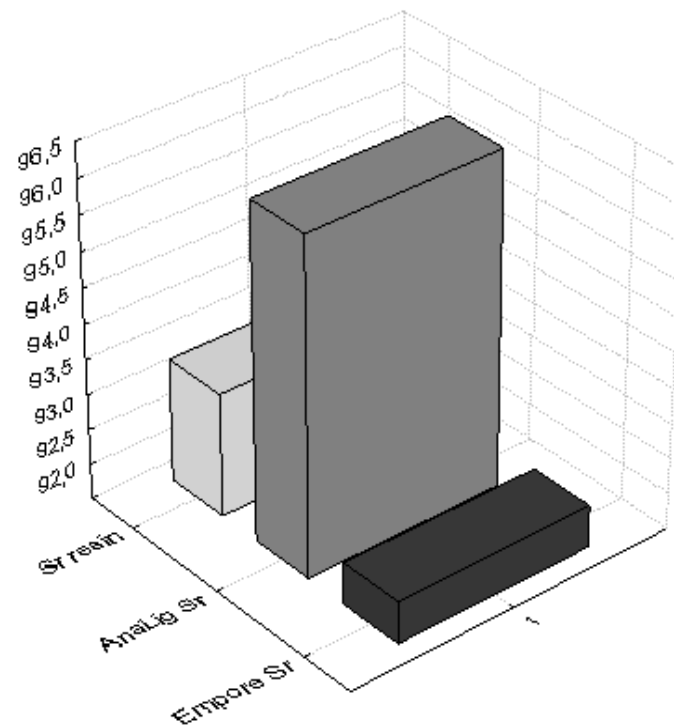
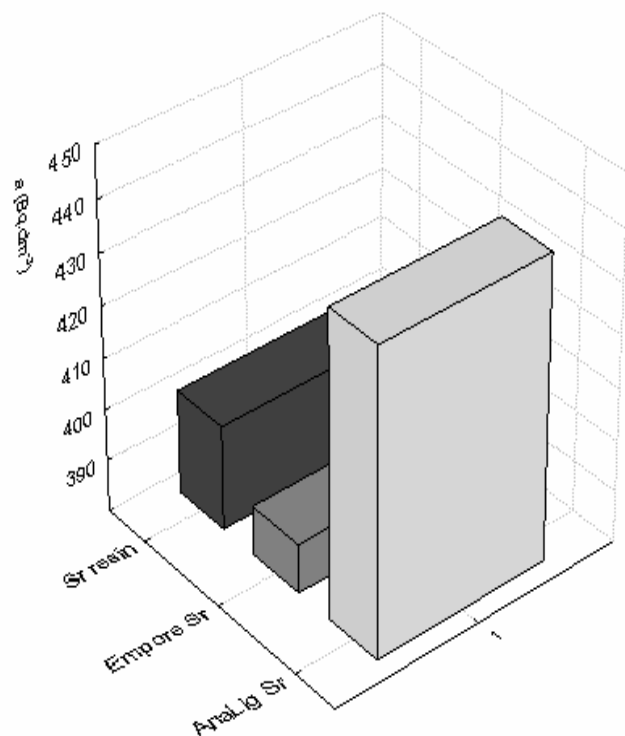


Postup separácie na Sr·Spec®

- ❖ Vzorka sa upraví do prostredia $8 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, pridá sa stopovací rádionuklid ^{85}Sr na stanovenie rádiochemického výťažku ^{90}Sr .
- ❖ Do pripravenej separačnej kolóny sa pridá $2,8 \text{ g Sr}\cdot\text{Spec}^\circledR$
- ❖ Kolóna sa kondičiuje s $20 \text{ ml } 8 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$.
- ❖ Nanesenie roztoku vzorky.
- ❖ Nádoba so vzorkou sa vypláchne $2 \times 3 \text{ ml } 8 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ a nanesie na kolónu.
- ❖ Kolóna sa premyje $20 \text{ ml } 8 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ a nechá stiecť na úroveň sorbentu.
- ❖ Zaznamená sa čas porušenia rovnováhy a začiatok nárastu ^{90}Y .
- ❖ Premytie Sr resin $5 \text{ ml H}_2\text{O}$.
- ❖ Eluovanie stroncia s $15 \text{ ml } 0,05 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ frakcia sa zachytáva priamo do scintilačnej nádoby.
- ❖ Rádiochemický výťažok ^{85}Sr sa meria na HPGE detektore ($E = 514 \text{ keV}$).
- ❖ Získaná frakcia sa zmeria po náraste ^{90}Y na kvapalinovom scintilačnom spektrometre TRI CARB 2900 TR.

3D sekvenčný graf





Tabuľka 1 Rádiochemické výťažky (R) a objemové aktivity (a_m) stanovené v kontaminovanej priesakovej vode JE Jaslovské Bohunice.

<u>Sorbent</u>	<u>Počet rádiochemických analýz</u>	<u>R ± 2δ (%)</u>	<u>a_m (⁹⁰Sr ± 2δ) [Bq.dm⁻³]</u>
<u>AnaLig[®] Sr-01</u>	6	96,26 ± 4,8	439,1 ± 40,4
<u>3M[™] Empore[™] Sr</u>	6	92,03 ± 4,6	389,5 ± 39,8
<u>Sr Spec resin</u>	6	93,26 ± 4,7	400,3 ± 44,7

Záver

- ✓ Separácia rádionuklidu ^{90}Sr sa uskutočnila z reálnej vzorky priesakovej vody kontrolovaného pásma JE Jaslovské Bohunice SPE extrakciou s komerčne dostupnými produktmi 3MTMEmpore Sr Rad Disk, AnaLig[®] Sr-01 a s extrakčno chromatografickou kolónou Sr Spec resin.
- ✓ Porovnaním priemerných rádiochemických výt'ážkov a stanovených objemových aktivít sa zistilo, že separácia ^{90}Sr na sorbentoch AnaLig[®] Sr-01, 3MTMEmpore Sr Rad Disk je rovnako účinná ako separácia na Sr Spec resin
- ✓ Výhodou separácii na sorbente Analig[®] Sr-01 je široký rozsah pH, vysoké výt'ážky možno očakávať pri použití HNO_3 v koncentračnom rozmedzí 0,1 - 10 mol.dm⁻³ HNO_3 , pri 0,001 mol.dm⁻³ HNO_3 chemický výt'ážok klesá približne k 30%.
- ✓ Hlavnou nevýhodou klasických metód oproti SPE separáciám je časová náročnosť, použitie koncentrovaných kyselín a veľké množstvo odpadov. Pri separačných postupoch s použitím Empore diskov sa eliminuje produkcia sekundárnych odpadov, nakoľko táto technika nevyžaduje použitie nebezpečných činidiel, ktoré bývajú potrebné pri konvenčných metódach.

Ďakujem za pozornosť 😊

