



# Stanovení koncentrace thoria ve vodách metodou ICP-MS

Ústav jaderného výzkumu Řež a.s.  
Centrální analytická laboratoř ÚJV Řež (CAL)

František Sus, Jana Slezáková, Eva Suchá

Radiologické metody v hydrosféře 09  
5. a 6. května 2009  
Žďár nad Sázavou



# Objev thoria

- ❖ **J.J. Berzelius 1828**
- ❖ **Nehomogenní záření – rozpadová řada**

# Rozpadová řada

Izotop	Poločas přeměny	Jednotka	Přeměna/ jednotka	Přeměna/ jednotka
<sup>232</sup> Th	1,405·10 <sup>10</sup>	(r)	α	
<sup>228</sup> Ra	5,75	(r)	β <sup>-</sup>	
<sup>228</sup> Ac	6,15	(h)	β <sup>-</sup>	
<sup>228</sup> Th	1,9116	(r)	α	
<sup>224</sup> Ra	3,66	(d)	α	
<sup>220</sup> Rn	55,6	(s)	α	
<sup>216</sup> Po	0,145	(s)	α	
<sup>212</sup> Pb	10,64	(h)	β <sup>-</sup>	
<sup>212</sup> Bi			β <sup>-</sup> 60,55 min	α (35,94 %)
			<sup>212</sup> Po	<sup>208</sup> Tl
			α 0,3 us	β <sup>-</sup> 3,053 min
<sup>208</sup> Pb	stabilní			



## Pozad'ová koncentrace v přírodě

- ❖ v závislosti na místě a složení půdy pohybuje se mezi 8 – 12 mg·kg<sup>-1</sup> [5]
- ❖ v hydrosféře mezi 10<sup>-2</sup> – 10<sup>-6</sup> mg·l<sup>-1</sup>[6]

## Metody izolace pro analytické účely

- ❖ extrakce, např. thenoyl-tri-fluoracetone [7, 8], kvarterními aminy [9], organofosfáty
- ❖ dělení na silně bazických anexech v prostředí kyseliny chlorovodíkové [10], kyseliny dusičné [10, 11]
- ❖ metody extrakční chromatografie kvarterními aminy nebo organofosfáty zakotvenými na vhodném, zpravidla nepolárním nosiči  
Zpravidla se jedná o produkty fy Eichrom Environment (TRISKEM International) [12-14]



## Metody stanovení nízkých koncentrací

- ❖ **spektrofotometrické stanovení s činidlem Arzenazo, předpokládaná mez detekce stanovení  $0,0x \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$**
- ❖ **fluorescenční stanovení s činidlem typu morin**
- ❖ **gama-spektrometrické stanovení založené na měření aktivity dceřiných izotopů (Ac-228, Tl-208)**
- ❖ **spektrometrické stanovení technikou ICP-MS (souhrnné stanovení 62 prvků ve vodách) [15]**



## Odběry vzorků a úpravy

- ❖ Monitorovací plán
- ❖ PE vzorkovnice s přidavkem 7 ml  $\text{HNO}_3$  (67%)/litr vzorku
- ❖ 1 – 2 litry (pH 1  $\text{HNO}_3$ )
- ❖ Zpracování filtrace
  - 0,4  $\mu\text{m}$  – roztok ---- nerozpustný podíl
- ❖ Úprava: 10 – 100 ml, přidavek 1 ml konc.  $\text{HNO}_3$
- ❖ Odpaření
- ❖ Přídavek 3 ml 3M  $\text{HNO}_3$



# Chemická separace

- ❖ Kolona TEVA Resin 3M HNO<sub>3</sub>
- ❖ Nanesení vzorku
- ❖ Vymytí příměsí 10 VOK 3M HNO<sub>3</sub>
- ❖ Eluce Th 10 ml 0,03M HNO<sub>3</sub> – zvážená vzorkovnice
- ❖ Přídavek 3M HNO<sub>3</sub> (0,43 ml), vážení
- ❖ Přídavek roztoku Rh (100 ng Rh·g<sup>-1</sup> 0,50g) Rh 5 ng·g<sup>-1</sup>
- ❖ ICP-MS měření

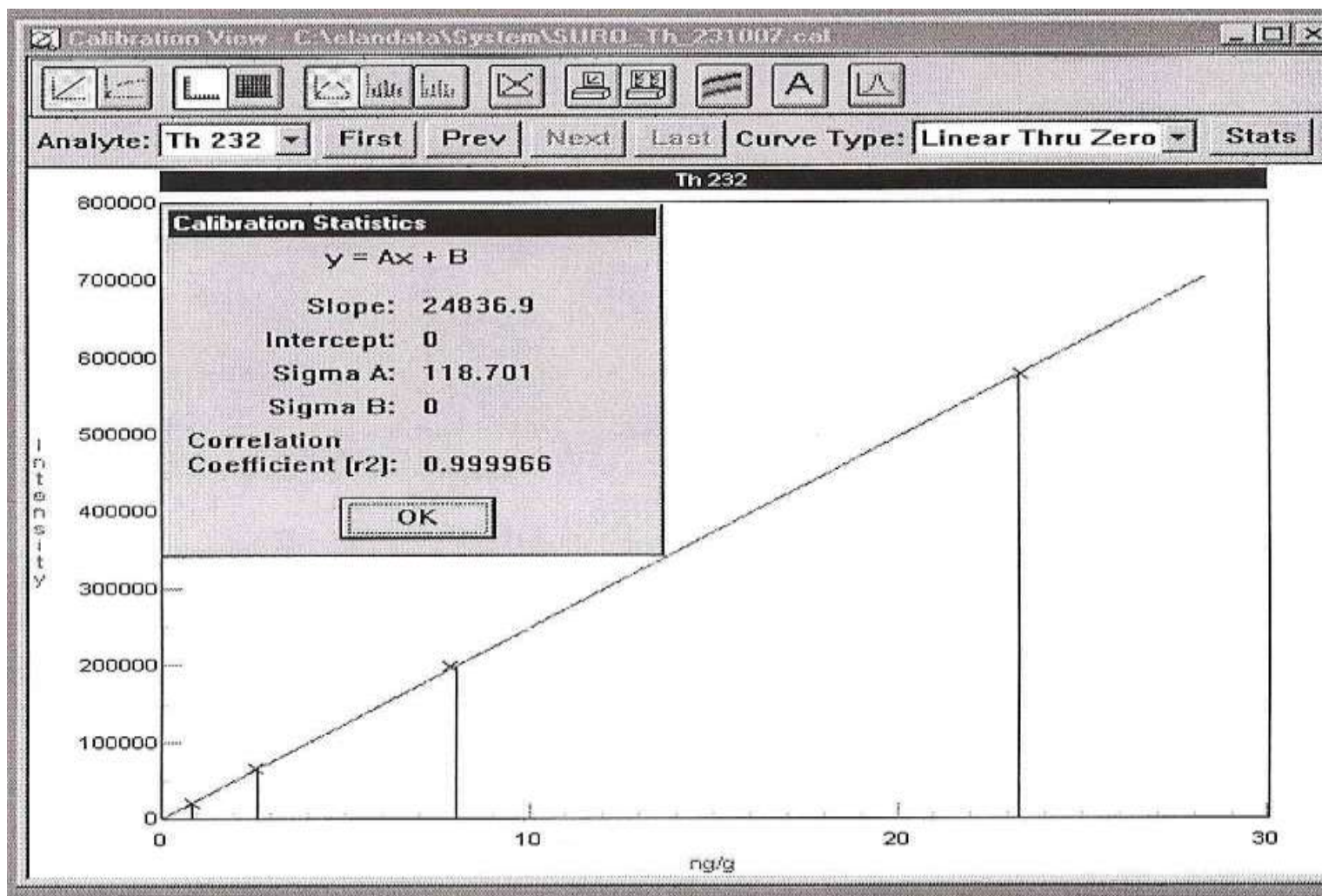




# ICP-MS Elan 6000



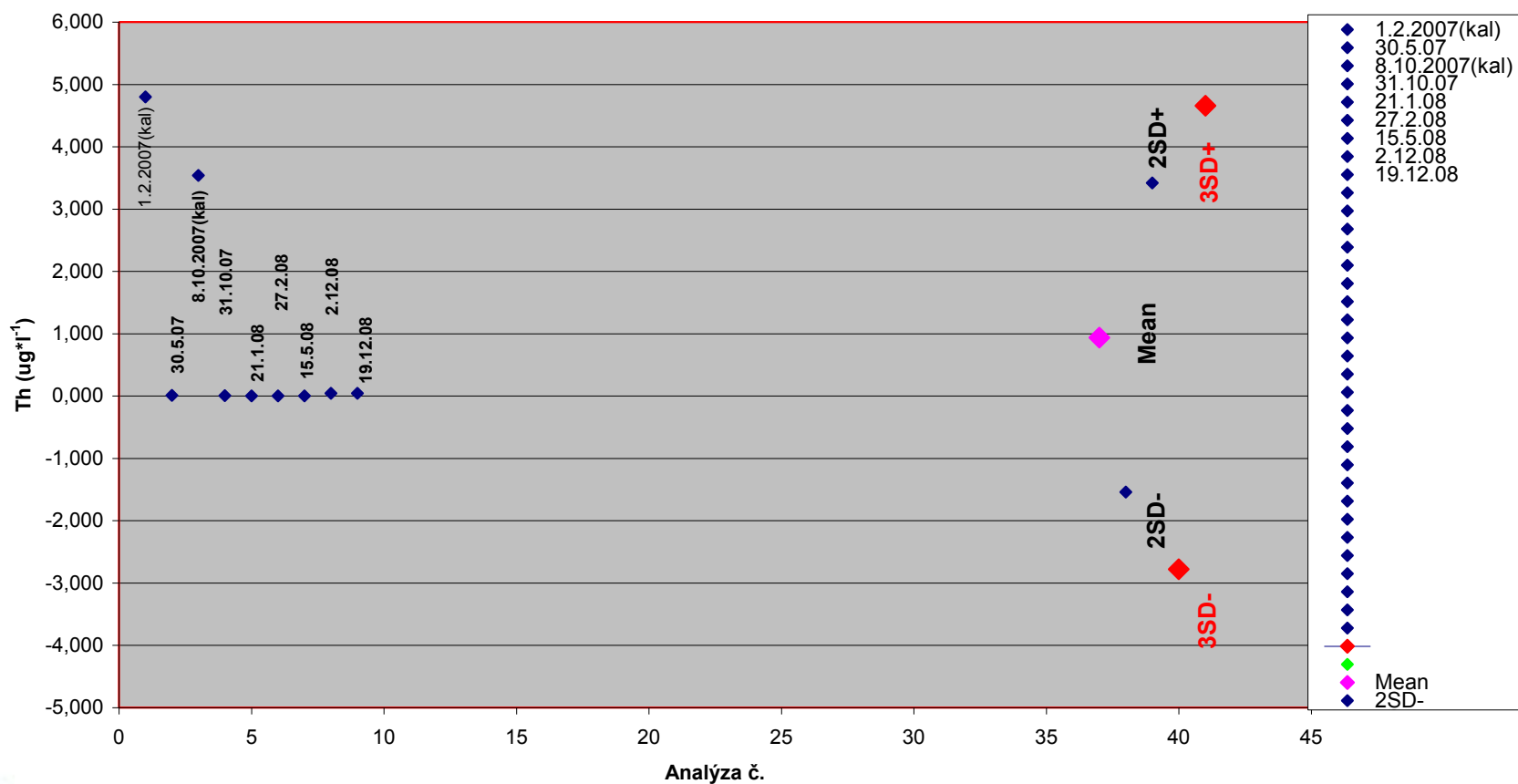
# Kalibrační přímka



# Výsledky měření vzorků vody - bodu plánu

Měření	Datum měření	Konc. Th ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Stand. nejistota ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Aktivita ( $\text{mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
1	1.2.2007 (+kal)	4,8	0,2	19,5
2	30.5.2007	0,009	0,001	0,036
3	8.10.2007 (+kal)	3,54	0,14	14,4
4	31.10.2007	0,006	0,000	0,024
5	21.1.2008	0,002	0,000	0,008
6	27.2.2008	0,002	0,000	0,008
7	16.5.2008	0,002	0,000	0,008
8	2.12.2008	0,042	0,002	0,17
9	19.12.2008	0,042	0,002	0,17

# Změny koncentrace v čase



## Výsledky a diskuze

- ❖ optimalizací měřidla dosaženo a nízké meze detekce. Mez detekce měřidla je menší než  $0,07\text{ng Th}^*\text{I}^{-1}$
- ❖ aplikace separačního postupu umožňuje zpracovávat jak radioaktivní vzorky, tak roztoky s vyšším podílem solí a eliminovat jejich vliv na výsledky stanovení a také dosáhnout „zkonzentrování“ vzorku
- ❖ zvolený separační postup má vysokou selektivitu

## Výsledky a diskuze

- ❖ účinnost chemické separace se pohybuje mezi 98-101 % a byla ověřována analýzou kontrolního roztoku CRM a „slepého“ pokusu
- ❖ z výsledků měření reálných vzorků vyplývá, že za obvyklých přírodních podmínek se thorium vyskytuje především v kalech
  - **snadná hydrolýza**
  - **sorpce na hydrolytických formách**
- ❖ standardní nejistota stanovení thoria ve vzorku je dána jeho koncentrací a pro obsahy nad cca  $10 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  nepřesáhne 5 % rel.,

## Výsledky a diskuze

- ❖ **správnost stanovení thoria ve vodách hodnocená z výsledků ověřování měřidla Českým metrologickým institutem a vyjádřená odchylkou od referenční hodnoty byla 3%,**
- ❖ **v porovnání s gama-spektrometrickou metodou ( $^{228}\text{Ac}$ ) lze metodou ICP-MS dosáhnout min. 100x menší meze detekce stanovení  $^{232}\text{Th}$  s výrazně vyšší přesností a správností výsledků.**



# Děkuji Vám za pozornost



**[www.ujv.cz](http://www.ujv.cz)**

**Kontaktní spojení: Ing. F. Sus, CSc., [mail:sus@ujv.cz](mailto:sus@ujv.cz)**

**Ing. J. Slezáková, [mail:slz@ujv.cz](mailto:slz@ujv.cz)**