PROBLEMATIKA STANOVENÍ ^{90}Sr V MOŘSKÝCH VODÁCH A VE VZORCÍCH S VYSOKÝM OBSAHEM VÁPNÍKU A HOŘČÍKU

Tomáš Bouda a Radim Kunc

ALS Czech Republic, s.r.o., Laboratoř Česká Lípa

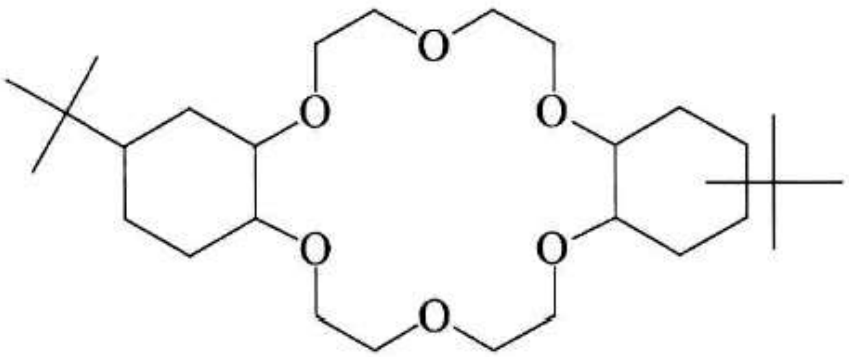
ÚVOD

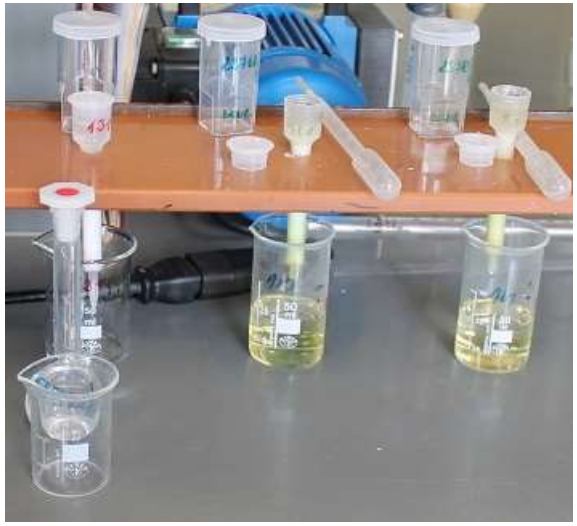
Naše laboratoř provádí pro naši partnerskou pobočku ALS v Turecku též stanovení obsahu ^{90}Sr v nejrůznějších typech vzorků životního prostředí. Když jsme podávali nabídku na nový projekt, předpokládali jsme v případě rozboru mořských vod „jednoduchou“ modifikaci stávající metodiky pro běžné „neslané vody“. V této prezentaci se s vámi chceme podělit o zkušenosti nabyté při řešení problematiky separace Sr od vysokých koncentrací Ca a Mg.

PRINCIPY SEPARACE ^{90}Sr

Metoda stanovení ^{90}Sr je založena na separaci stroncia z rozloženého vzorku pomocí extrakční chromatografie na kolonkách „**Sr Resin**“ od firmy **TRISKEM INTERNATIONAL**, Francie (používáme 2mL kolonky „**SR-C50-A Sr Resin Columns**“, maximální uváděná kapacita sorbentu „Sr Resin“ pro Sr v prostředí 3.1M HNO3 je ≥ 25 $mg.g^{-1}$ sorbentu, doporučené zatížení kolonky je však 8 mg Sr; účinná složka sorbentu je 1M roztok 4,4'(5')-di-t-butylcyklohexano 18-crown-6 „crown ether“ v 1-oktanolu)

4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-crown-6 (crown ether)



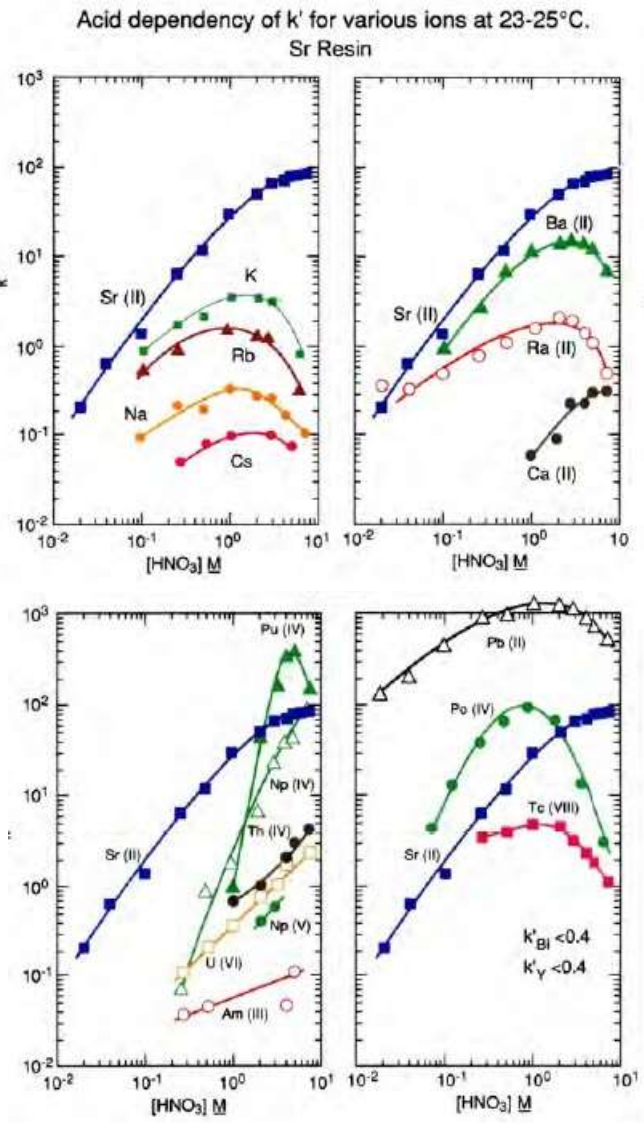


PRINCIPY SEPARACE ^{90}Sr

Účinnost sorpce Sr na „**Sr resin**“ vzrůstá se vzrůstající koncentraci HNO_3. Alkalické kovy a alkalické zeminy mají v celém rozsahu koncentrace **HNO_3** mnohem nižší afinitu k sorbentu než Sr. Ca má sice nejnižší afinitu, ale při rozdílu koncentrací o několik řádů je třeba Sr od Ca předem separovat. Účinné separace od Ba a Ra se dosahuje promytím kolonky **8M HNO_3**.
Čtyřmocné aktinoidy vykazují mnohem vyšší sorpci než Sr, jsou-li přítomny, odstraní se promytím kolonky **3M HNO_3 / 0.05M $H_2C_2O_4$**. Nakonec se Sr eluuje **0.05M HNO_3**.

Pb se sorbuje mnohem lépe než Sr, jeho eluce bez použití komplexních činidel je prakticky nemožná (**Pb resin** má podobné složení, nižší koncentraci crown etheru a jako rozpouštědlo slouží isodekanol k usnadnění následné eluce Pb vodou či 0.1M $(NH_4)_2C_2O_4$).

*Obrázky závislostí **k'** pro různé ionty na koncentraci HNO_3 jsou převzaty z firemní literatury firmy TRISKEM (Eichrom).*



SEPARACE Sr OD NADBYTKU Ca a Mg

Mořská voda při povrchu obsahuje **1290 mg Mg/L, 412 mg Ca/L a „jen“ 7.9 mg Sr/L.** Protože je nutno zpracovat 1 – 2 L vzorku k dosažení dostatečně nízké detekční meze, je třeba nejprve oddělit Sr od prvků matrice. Obecně je předseparace nutná při obsahu **rozpuštěných látek vyšších než 1500 mg/L** a při celkovém obsahu **Ca vyšším než 800 mg.** V některých extraktech půd je obsah Ca oproti Sr cca 1500násobný (15 g Ca oproti 10 mg Sr).

Nejprve jsme ověřovali možnosti separovat Sr od Ca a Mg pomocí různých sráženích postupů, ani jeden použitý postup však nevedl k dostatečně účinné separaci a k **chemickému výtěžku Sr alespoň 80 %.**

Jako jediným prakticky schůdným řešením se ukázal postup, při kterém se provádí nejprve **nakoncentrování Ca, Mg a Sr na silně kyselém katexu** a poté se provede **separace Ca a Mg od Sr elucí mléčnanem amonným při pH 4.10 – 4.15.** V následující části jsou stručně popsány jednotlivé kroky tohoto koncentračního a separačního postupu.

Postup separace Sr od Ca a Mg na katexové koloně

1. Prvním krokem analýzy zasolených roztoků vod či extraktů zemin a popelů, po spálení organických látek, je stanovení obsahů Mg, Ca a Sr metodou ICP/OES. Je-li obsah Sr nízký, přidává se neaktivní standardní roztok Sr nosiče v takovém množství, aby výsledné **množství Sr** v analyzovaném podílu vzorku bylo cca **10 mg**.
2. Ze stanovených celkových obsahů Mg, Ca a Sr v analyzovaném objemu vzorku se vypočítá potřebné množství silně kyselého katexu **DOWEX™ HCR-S/S** k separaci Sr od uvedených množství Ca a Mg (1 mL katexu má sorpční kapacitu 1.9 mvalu, potřebný objem katexu v „mL“ je dán součinem „**1.1 x *suma mvalů* (Mg+Ca+Sr) / 1.9**“, tj. při sorpci se veškerý Mg, Ca a Sr zachytí na koloně; faktor 1.1 je pro 10% rezervu).
3. Vypočtené množství katexu v Na-cyklu se nechá minimálně přes noc kondicionovat v 0.05M roztoku NaCl.
4. Po kondicionaci se katex převede do kolony odpovídajícího objemu a propláchne se 2 kolonovými objemy (V/V_0) demineralizované vody při zatížení do 5 V/V_0 h^{-1} (tj. průtok 5 kolonových objemů za 1 hod).

Postup separace Sr od Ca a Mg na katexové koloně

5. Po propláchnutí katexu demineralizovanou vodou se analyzovaný vzorek aplikuje na kolonu při zatížení do 2 V/V_0 h^{-1}. pH analyzovaného roztoku by mělo být vyšší než 1, aby nedocházelo ke konkurenčnímu vytěsňování ionty H^+.
6. Následuje proplach kolony 2 kolonovými objemy (V/V_0) demineralizované vody při zatížení do 5 V/V_0 h^{-1}.
7. Poté se separují Mg a Ca a další kationty od Sr elucí 0.5M mléčnanem amonným, s hodnotou pH nastavenou na 4.10 – 4.15, při zatížení do 3 V/V_0 h^{-1}. Během eluce je nutno v eluátu průběžně sledovat koncentraci Ca a Mg tak, že se k cca 10 mL eluátu přidá 10 mL roztoku „2M Na_2CO_3 a 0.5M NaOH“. Vzniká-li bílá sraženina $CaCO_3$ či $Mg(OH)_2$, v eluci se pokračuje, pokud ani do 1 min od smíchání obou roztoků nevznikne bílý zákal, je eluce ukončena.

   V tomto okamžiku je většina Ca a Mg obsažena v eluátu, zatímco Sr zůstává vázáno na koloně. Pokud by eluce nebyla ukončena, docházelo by k eluci Sr a výtěžek separace Sr by se začal významně snižovat.

   U mořské vody využíváme toho, že obsah Ca a Mg je známý, na odstranění Ca a Mg stačí 1.2 až 1.4 L roztoku mléčnanu amonného na 1 L mořské vody.

Postup separace Sr od Ca a Mg na katexové koloně

8. Když se eluce ukončí, kolona se propláchne minimálně 5 V/V_0 demineralizované vody při zatížení do 2 V/V_0 h^{-1}.

9. Po propláchnutí následuje eluce Sr do 1L vysoké kádinky pomocí 5 V/V_0 roztoku 4M HCl při zatížení kolony do 1 V/V_0 h^{-1}.

10. Po dokončení eluce Sr se z kolony odstraní katex, který používáme jednorázově.
*Používáme velmi levný katex **DOWEX™ HCR-S/S** určený pro vodárenské použití od firmy ZSE Praha s.r.o. Je dostatečně účinný a neobsahuje radioaktivní nečistoty.*

11. Kádinka s eluátem se položí na vařič nebo topnou desku, kde se kapalná část nechá opatrně odpařit. Když se odpaří asi 4/5 objemu kapaliny, přelije se roztok do porcelánové žíhací misky. Dále je nutno snížit teplotu desky nebo vařiče na maximálně 125 °C, aby vzorek „neprskal“, a kapalná část se nechá odpařit do sucha. Občas se opatrně tyčinkou poruší vznikající krusta NH_4Cl, aby se odpaření urychlilo.

Postup separace Sr od Ca a Mg na katexové koloně

12. Suchý vzorek se dá (nebo se zvýší teplota) na topnou desku či vařič (ideálně 250 až 325 °C, vyšší ani nižší teplota neovlivňuje průběh separace) a NH_4Cl se nechá odsublimovat.

13. Po vysublimování NH_4Cl se nechá vzorek vychladnout, demineralizovanou vodou se opláchnou stěny misky. Miska se položí na topnou desku či vařič a voda se nechá odpařit. Vzorek však nesmí „prskat“.

14. Tímto krokem je separace Sr od Ca a Mg ukončena, v misce je většina separovaného Sr (*zkušený analytik dosahuje chemického výtěžku separace Sr více než 85 %*). Odparek se rozpustí v 8M HNO_3 a pokračuje se separací ^{90}Sr na kolonkách „Sr Resin“.

Postup separace Sr od Ca a Mg na katexové koloně

V Tabulce 1 jsou uvedeny výsledky ověřování robustnosti metody stanovení ^{90}Sr ve vodách s vysokým nadbytkem Ca a Mg vůči Sr. Byly sledovány výtěžky chemické separace Sr v modelových roztocích s různým nadbytkem Ca a Mg. Bylo připraveno 6 vzorků o objemu 1000 mL, do kterých byl přidán $CaCl_2$ a $MgCl_2$ (uvedeno v Tabulce 1), 35 g NaCl, 10 mg nosiče Sr a standardní přídavek ^{90}Sr. Jak bylo uvedeno již v předchozím postupu v bodě 7, špatná práce analytika při zjišťování konce eluce Ca a Mg se může projevit tím, že chemický výtěžek separace Sr je velmi nízký. Obvykle na počátku při zaškolování nového laboranta se výtěžky separace Sr pohybují na úrovni cca 40 – 50 %, po jeho zaučení stoupnou výtěžky chemické separace na 80 - 100 %. Ve sloupci „Molární nadbytek Ca a Mg vůči Sr“ je vypočítán poměr součtů molárních koncentrací Ca a Mg vůči molární koncentraci Sr.

Postup separace Sr od Ca a Mg na katexové koloně

Tabulka 1 Chemický výtěžek separace Sr z modelových roztoků s různým nadbytkem Ca a Mg (v roztoku bylo 35 g NaCl/L a 10 mg Sr nosiče)

Vzorek	Koncentrace Ca v [mg/L]	Koncentrace Mg v [mg/L]	Molární nadbytek Ca a Mg vůči Sr	Chemický výtěžek separace Sr [%]
1	2640	1146	990	90.3%
2	2645	984	933	90.5%
3	3147	1180	1113	90.1%
4	3025	1988	1377	79.7%
5	314	1654	665	103.8%
6	334	1219	512	92.3%
Průměrný chemický výtěžek separace Sr				**91.1%**
Relativní směrodatná odchylka				**8.4%**

Výsledky potvrdily, že navržený postup separace Sr je použitelný k danému účelu, funguje však i při mnohem vyšších obsazích Ca vůči Sr. Např. v některých vzorcích půd je molární nadbytek Ca vůči Sr až 3000, chemický výtěžek však v tomto případě klesá na hodnotu 40 – 50 %.

PROBLEMATIKA STANOVENÍ ^{90}Sr V MOŘSKÝCH VODÁCH A VE VZORCÍCH S VYSOKÝM OBSAHEM VÁPNÍKU A HOŘČÍKU

Zavedená metodika separace Sr od nadbytku Ca a Mg na koloně se silně kyselým katexem se v praxi osvědčila, výtěžky separace Sr od Ca a Mg při maximálně tisícinásobném molárním nadbytku Ca a Mg vůči Sr jsou velmi dobré. Zkušený laborant dosahuje výtěžku chemické separace 80 –95 %.

Navržený postup se osvědčil i při analýze některých „zasolených“ půd a při stanovení ^{90}Sr v popelu mořských rostlin, kde je též velmi vysoký nadbytek Ca vůči Sr.

ALS Czech Republic, s.r.o., Laboratoř Česká Lípa

Radiologické rozbory mají před sebou velkou budoucnost, vezmeme-li do úvahy rostoucí počet různých jaderných zařízení ve světě, zvyšující se objem nejrůznějších odpadů a snahu chránit životní prostředí i zdraví člověka.

ALS Czech Republic, s.r.o., Laboratoř Česká Lípa

Veškeré dotazy na rutinní radiologické rozbory (nabídky, objemy vzorků atd.) směřujte na: Customer.Support@ALSglobal.com

Technické problémy týkající se radiologie směřujte na: Tomas.Bouda@ALSglobal.com
+420 602 144 727 / +420 487 828 500