

VÝSKUMNÝ ÚSTAV VODNÉHO HOSPODÁRSTVA

Nábr. arm. gen. L. Svobodu č. 5, 812 49 Bratislava 1



ZÁVEREČNÁ SPRÁVA

Riešiteľ (titul, meno a priezvisko): RNDr. Jana Tkáčová, PhD.
Názov úlohy: Špecifické výskumné úlohy NRL
Názov čiastkovej úlohy:
Interné číslo úlohy: 10093
Kód úlohy: 2.3.2
Gestor: Ing. Peter Bulák



Bratislava december/2020

VÝSKUMNÝ ÚSTAV VODNÉHO HOSPODÁRSTVA

Nábr. arm. gen. L. Svobodu č. 5, 812 49 Bratislava 1



Riešiteľ (titul, meno a priezvisko):	RNDr. Sabína Zvachová, PhD. a kol.
Názov úlohy:	Špecifické výskumné úlohy NRL
Názov čiastkovej úlohy:	Alternatívna metóda stanovenia stroncia-90 vo vodách
Interné číslo úlohy:	10093
Kód úlohy:	2.3.2
Gestor:	Ing. Peter Bulák



Bratislava december/2020

Generálny riaditeľ ústavu:	Ing. Ľubica Kopčová, PhD.
Riaditeľ odboru:	RNDr. Jarmila Makovinská, CSc.
Vedúci oddelenia:	RNDr. Gabriela Wallová, PhD.
Zodpovedný riešiteľ:	RNDr. Sabína Zvachová, PhD.
Spoluriešiteľ:	RNDr. Gabriela Wallová, PhD. Mgr. Ivana Petranová
Spolupracovníci:	Natália Weberová
Externí spolupracovníci:	-
Spolupracujúce externé organizácie:	-

OBSAH

1 Úvod	4
2 Metodika a ciele	6
3 Experimentálna časť	7
4.1 Zoznam chemikálií a sorbentov	7
4.2 Prístroje a zariadenia	7
4.3 Stanovenie ⁹⁰ Sr vo vodách zrážacou metódou	8
4.4 Separčné techniky s využitím komerčne dostupných sorbentov: 3M Empore™ Rad Disks STRONTIUM, AnaLig® Sr-01 a Sr® Resin	10
4.5 Testovanie vybranej metódy a optimalizácia separačného postupu pre stanovenie ⁹⁰ Sr	12
4.5.1 Trest viacnásobného použitia sorbentu AnaLig® Sr-01 na koncentrátoch povrchových vôd	12
4.5.2 Testovanie metódy zakoncentrovania stroncia pomocou šťaveľanu amónneho	14
4 Výsledky a diskusia	17
5 Záver	25
6 Použitá literatúra	27

1. ÚVOD

V dnešnej vyspelej dobe zameranej hlavne na bezpečnosť súvisiacu s preventívnymi bezpečnostnými opatreniami je možnosť havárie na jadrovoenergetických zariadeniach, ako bola havária 26. apríla 1986 na jadrovej elektrárni v Černobyle takmer nemysliteľná. Aj napriek opatreniam ešte začiatkom roku 2011 by nikto nepredpovedal, že môže dôjsť k ďalšej veľkej havárii na jadrovom zariadení. I napriek tomu nám udalosti z 11. marca 2011 v japonskej elektrárni Fukušima potvrdili túto pravdepodobnosť, že aj nešťastná zhoda náhod môže viesť k veľkej ekologickej katastrofe.

Ani v našich podmienkach nemusí byť radiačná udalosť úplne vylúčená. Neustále sa preto praktizujú bezpečnostné a havarijné cvičenia s cieľom prípravy a cvičenia reakcií v prípade jadrovej havárie.

Vo všeobecnosti sú havárie na jadrových zariadeniach a využívanie jadrovej energie spojené s dopadom na životné prostredie. Priamo po úniku rádioaktívnych látok sú vždy zavedené neodkladné opatrenia, to je však len „prvá pomoc“. Významné sú z dlhodobého hľadiska i dopady na zložky potravinového reťazca a s nimi spojené opatrenia a monitoring. Ide o monitoring všetkých zložiek životného prostredia a neustále sledovanie limitov. Z dôvodu neustálej potreby monitorovania radiačnej situácie je potrebné hľadať nové postupy, neustále vyvíjať a inovovať metódy stanovenia rádiunuklidov.

Stroncium má 4 stabilné izotopy, ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr . Nestabilných izotopov je známych 16. Beta žiarič ^{90}Sr vyprodukovaný do roku 1962 jadrovými výbuchmi bol prakticky úplne vyneseny do horných vrstiev atmosféry. Približne jednu tretinu celkovej aktivity uvoľnenej pri testoch jadrových zbraní a jadrových výbuchoch tvoril lokálny spád, ktorého aktivita zostala v oceáne, ďalšiu tretinu tvoril atmosférický spád a poslednú tretinu troposférický a stratosférický spád. Vplyvom rádioaktívnej premeny uvoľnených rádionuklidov klesá ich celková aktivita rýchlosťou 2% za rok od explózie [Harangozó, 2000].

^{90}Sr sa chemicky správa ako vápnik, je jeho nutričným analógom, čo je dôvodom jeho ľahkej pohyblivosti v biologických systémoch. Stroncium je jedným z najnebezpečnejších štíepnych produktov, pretože dokáže nahrádzať vápnik v kostiach a v chrupavkách a tak následne ožarovať kostnú dreň. Preto predstavuje značné biologické riziko pre krvotvorbu. K človeku sa rádiostroncium dostáva buď priamo požitím kontaminovaných plodín, alebo cez pôdu a koreňový systém, napr. cez ďalšie články potravinového reťazca (mäso, mlieko, syry, vajcia).

Mlieko predstavuje základnú zložku ľudskej potravy, a preto sa stáva kvantitatívne najvýdatnejším zdrojom stroncia [Harangozó, 2000].

Stroncium ^{90}Sr je antropogénny rádionuklid, ktorý sa do životného prostredia dostal pri testovaní jadrových zbraní v 20. storočí, pri haváriách jadrových zariadení a tiež sa nachádza v rádioaktívnom odpade z jadrových elektrární.

^{90}Sr je beta žiarič s maximálnou energiou $E = 546 \text{ keV}$, s dobou polpremeny 28,8 roka. Jeho dcérskym produktom je ^{90}Y , ktorý emituje beta žiarenie a rozpadá sa na stabilný izotop ^{90}Zr . Stroncium sa do ľudského organizmu môže dostať ingesciou alebo inhaláciou. Na základe týchto skutočností má stanovenie a monitorovanie ^{90}Sr v životnom prostredí veľký význam. Stanovenie ^{90}Sr sa uskutočňuje vo vodách, v pôdach, v rastlinách, v kostiach a iných matriciach životného prostredia.

V literatúre je popísaných veľa techník na stanovenie stroncia, ako je zrážanie, iónová výmena, extrakcia organickými rozpúšťadlami, extrakčná chromatografia a podobne. V tradičnej (staršej) metóde analýzy stroncia sa prvky alkalických zemín (Ca, Sr, Ba, Ra) z iných matricových prvkov separujú prostredníctvom uhličitanového zrážania. Je zrejmé, že tradičné metódy síce nie sú cenovo nákladné, avšak náročné na množstvo použitých chemikálií a hlavne časovo náročné. Na rozdiel od tradičných metód využívajúcich prevažne zrážanie sú nové metódy omnoho jednoduchšie a menej časovo náročné. Komerčne dostupné sorbenty poskytujú garanciu rovnakých vlastností pri separácii rádionuklidov. Z finančného hľadiska sa môžu javiť vstupné náklady na kúpu komerčných sorbentov vysoké, je však potrebné zohľadniť ich viacnásobné použitie pri dobrých výťažkoch [Vajda 2010, Izatt 1996, Fiskum 2000, IBC Advanced Technologies, 3M 2009].

Oddelenie rádiochemie VÚVH je pohotovostnou zložkou radiačnej monitorovacej siete Slovenskej republiky. Preto je našim cieľom zaviesť novú a hlavne rýchlejšiu metódu na stanovenie ^{90}Sr vo vzorkách vôd. Ďalším dôvodom je potreba pravidelného monitorovania ^{90}Sr v povrchových vodách na Slovensku. Naše Oddelenie používa na stanovenie objemovej aktivity ^{90}Sr zrážaciu metódu. Táto metóda je časovo a materiálovo náročná, pričom na spracovanie sú potrebné veľké objemy vzorky vody. Našou snahou je vyvinúť rýchlejšiu a efektívnejšiu metódu, ktorá by využívala menšie objemy vzorky.

2. METODIKA A CIELE

Práca vznikla ako potreba nahradenia doteraz používanej zrážacej metódy stanovenia ^{90}Sr vo vodách s cieľom skrátenia času a zvýšenie efektivity vykonávanej analýzy. Časová náročnosť tejto metódy a množstvo použitých chemikálií nevyhovuje inovatívne konceptu. Vybraná metóda má poslúžiť pre rýchle a efektívne zakoncentrovanie, separáciu a stanovenie ^{90}Sr v dodaných veľkoobjemových vzorkách vôd analyzovaných na Oddelení rádiochemie.

Ciele práce sú nasledovné:

- nahradiť používanú zrážaciu metódu stanovenia ^{90}Sr vo vodách modernou, efektívnejšou metódou
- preskúmať možnosti stanovenia ^{90}Sr pomocou komerčných sorbentov AnaLig[®] Sr-01 od firmy IBC Advances Technology, Sr[®] Resin od firmy Eichrom a membránami 3M Empore[™] Rad Disks od firmy 3M Bioanalytical Technologies
- pri výbere najvhodnejšej metódy zohľadniť finančnú dostupnosť, chemický faktor (množstvo a druh použitých chemikálií), časovú náročnosť postupu, výťažnosť
- testovanie možnosti viacnásobného použitia vybraného sorbentu
- zavedenie novej metodiky do bežnej laboratórnej praxe – validácia metódy, testovanie na reálnych vzorkách vôd

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4.1 Zoznam chemikálií a sorbentov

Amoniak, NH_3 ; Centralchem[®]

Destilovaná voda, H_2O

Hexakynožeľeznatán draselný, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; Centralchem[®]

Fosfomolybdénan amónny, $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$; Centralchem[®]

Šťavelan diamónny monohydrát, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Slavus

Chlorid cézny, CsCl ; Merck[®]

Chlorid strontnatý, $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; Alfaesar[®]

Chlorid vápenatý, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; Centralchem[®]

Chlorid železitý, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; Centralchem[®]

Kyselina dusičná, HNO_3 ; Centralchem[®]

Kyselina chlorovodíková, HCl ; Centralchem[®]

Kyselina šťavelová, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$; Lachema[®]

Kyselina etyléndiamintetraoctová (EDTA), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$; Slavus

Oxid ytritý, Y_2O_3 ; Sigma Aldrich[®]

Uhličitan sodný bezvodý, Na_2CO_3 ; Centralchem[®]

Uhličitan sodný dekahydrát, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; Centralchem[®]

Dusičnan strontnatý, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; Lachema

Metanol, CH_3OH ; Slavus

Rádionuklid ^{85}Sr , číslo šarže 17M28H4

AnaLig[®] Sr-01, 100-200 mesh; IBC Advanced Technologies

Sr[®] Resin; Eichrom Technologies, SR-B100-S

3M Empore[™] Rad Disks STRONTIUM; 3M Bioanalytical Technologies

4.2 Prístroje a zariadenia

Elektronické váhy, BP 221; Sartorius

Centrifugačné skúmavky sklenené a plastové

Centrifúga MPW-340; MPW

Elektrická platňa na ohrev, VMS C10; VWR

Filtračná aparatúra; Sartorius

Filtračný papier s rôznou pórovitosťou

HPGe detektor EG&G ORTEC, program GammaVision (32-bit)

Chromatografické sklenené a plastové kolóny

Laboratórne sklo (kadičky, odmerné banky, odmerné valce, Erlenmayerove banky, odsávacie banky, filtračný lievik, sklenené pipety)

Mikropipeta s nastaviteľným objemom (50- 1000) μL , Brand

Scintilačné vialky

4.3 Stanovenie ^{90}Sr vo vodách zrážacou metódou

Stanovenie ^{90}Sr touto metódou spočíva vo vyzrážaní stroncía ako SrCO_3 a oddelení ^{137}Cs vyzrážaním ako $\text{Cs}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Tento postup má naše laboratórium vypracovaný vo forme Štandardného operačného postupu NRL/R-ŠOP/Sr/Cs-4 [Wallová, 2016].

Štyri vzorky s objemom 25 dm^3 boli odobraté našimi pracovníkmi z nádrže Palcanská Maša a zaevidované pod číslami 89778, 89779, 92356-1 a 92456-2. Všetky vzorky boli okyslené 35% HCl (1 cm^3 35 % HCl na 1 l vzorky) a bolo pridané $100 \mu\text{l}$ ^{85}Sr .

Do plastovej veľkoobjemovej nádoby určenej na zrážanie sa vlialo 20 dm^3 odobratej vzorky vody. Do vzorky sa pridalo 20 cm^3 35% HCl a roztoky nosičov: 5 cm^3 0,075M CsCl ; 10 cm^3 0,23M $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$; 10 cm^3 0,18M $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Vzorka sa dôkladne premiešala. Pre urýchlenie sedimentácie uhličitanovej zrazeniny sa pridalo 24 cm^3 nasýteného roztoku $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. Vzorka sa intenzívne premiešala.

Ďalej sa ku vzorke pridalo 17 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ a 17 g bezvodého Na_2CO_3 . Činidlá sa pred pridaním ku vzorke oddelene rozpustili v minimálnom objeme vzorky vody. Po postupnom prídavku týchto činidiel sa celý objem vzorky dobre zhomogenizoval miešaním. Po prídavku činidiel sa nechala vzorka stáť 1 hodinu, aby sa vytvorila zrazenina zmesného $\text{Cs}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a SrCO_3 .

Po 1 hodine sa pridalo 250 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, za horúca rozpusteného v potrebnom množstve vzorky. Vzorka vody sa intenzívne premiešala a nechala sa odstáť do druhého dňa, aby sa usadila zrazenina.

Na druhý deň sa zrazenina prefiltrovala a nechala sa na filtri vysušiť pri laboratórnej teplote. Po vysušení sa zrazenina na filtri rozotrela pomocou tĺčika na homogénny prášok.

Zrazenina s obsahom ^{90}Sr a ^{137}Cs sa kvantitatívne preniesla z filtračného papiera do väčšej kadičky. K homogénnemu prášku sa pridalo 100 cm^3 destilovanej vody a za stáleho miešania sa postupne prídával roztok $6,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl do rozpustenia uhličitanov zo zrazeniny, (do „vyšumenia“ CO_2). Neprídával sa nadbytok HCl . Po rozpustení uhličitanov zo zrazeniny sa

nachádzalo ^{90}Sr v roztoku a ^{137}Cs ostalo v zrazenine. Vzorka sa priviedla do varu počas 10 minút a nechala vychladnúť 2 hodiny.

Zrazenina $\text{Cs}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sa prefiltrovala cez hustý filter do Erlenmayerovej banky a nechala sa stáť do druhého dňa (na filtri bola zachytená modrá zrazenina $\text{Cs}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a v banke ostal žltý roztok SrCO_3). Zapísal sa čas začiatku filtrácie potrebný pre výpočet.

Žltý roztok SrCO_3 z predchádzajúceho kroku z oddelenia cézia obsahujúci len stroncium sa vyzrážal prídavkom 26 % NH_4OH za vzniku zrazeniny. Zrazenina sa odfiltrovala do Erlenmayerovej banky cez hustý filter a filtračný papier so zrazeninou sa vyhodil. Filtrát s obsahom stroncia sa okyslil niekoľkými kvapkami 35 % HCl a pridali sa 3 cm^3 stabilného nosiča Y^{3+} . V prípade vzniku zrazeniny sa pridáva 35 % HCl po kvapkách do vymiznutia zrazeniny). Roztok sa preliat do zábrusových fliaš a takto pripravený sa odložil na tmavé miesto na 2 týždne (do vytvorenia rovnováhy medzi ^{90}Sr a ^{90}Y).

Po 2 týždňoch sa k odloženému roztoku pridali 3 cm^3 roztoku Y_2O_3 ($c\text{Y}^{3+} = 1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) a roztoku 26 % NH_4OH do vzniku zrazeniny. Pridaním NH_4OH sa vyzrážal $\text{Y}(\text{OH})_3$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ spolu s rádionuklidmi, ktoré by mohli prekážať pri meraní vzorky. Zrazenina bola následne odfiltrovaná na hustom filtri (filtrácia prebiehala do nasledujúceho dňa) a bol zapísaný čas začiatku filtrácie potrebný pre výpočet. Filtrát nie je potrebný pre ďalšie spracovanie, tvorí odpad. Zrazenina s obsahom železa a yttria sa rozpustila priamo na filtri naliatím 30 cm^3 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl . K prefiltrovanému roztoku sa pridalo $1,25 \text{ cm}^3$ $0,23 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (25 mg Sr^{2+}). Roztok bol privedený do varu a varil sa (2 - 3) minúty a následne sa preliat do centrifugačných kyviek.

V ďalšom kroku sa pridalo (4 - 6) cm^3 26 % NH_4OH do vytvorenia zrazeniny (železo a ytrium bolo vyzrážané ako hydroxid). Zrazenina sa oddelila centrifugovaním ($2000 \text{ otáčok}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 3 minút). Roztok nad zrazeninou bol zliaty a opäť tvorí odpad. Zrazenina sa rozpustila v 20 cm^3 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl . K roztoku sa pridalo $0,6 \text{ cm}^3$ roztoku $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a opäť bolo vyzrážané Fe a Y s prídavkom 26% NH_4OH v miernom nadbytku. Nasledovalo opakovanie postupu: centrifugácia a odliatie roztoku nad zrazeninou. Zrazenina sa opäť rozpustila v 20 cm^3 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl , tento raz bez prídavku $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Opakovalo sa zrážanie s 26 % NH_4OH , centrifugácia zrazeniny a odliatie roztoku nad zrazeninou.

Vzniknuté hydroxidy yttria a železa boli rozpustené v $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl . Následne sa upravila hodnota pH prídavkom 26 % NH_4OH do slabo kyslej reakcie na indikátore metyloranž. Pridaním $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ sa vyzrážal $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (ako ružová zrazenina). Zrazenina bola oddelená centrifugovaním ($2000 \text{ otáčok}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 3 minút) a následne rozpustená zahrievaním v malom množstve 35 % HCl (približne 1 cm^3 HCl do vyčerenia roztoku ružovej farby). Získaný

roztok bol zriedený pridaním 20 cm³ destilovanej vody. Po úprave pH amoniakom do slabokyslej reakcie na indikátore metyloranž sa po prídavku kyseliny šťaveľovej vyzrážala ružová zrazenina Y₂(C₂O₄)₃.

Zrazenina bola odfiltrovaná na filtračnom zariadení. Filter zo zrazeninou bol prenesený do platinovej misky a žíhaný pri teplote 840°C po dobu 1 hodiny. Vzniknutý biely prášok po žíhaní sa preniesol opatrne štetcom na niklovú mištičku za účelom merania β-aktivity preparátu [Wallová, 2016].

4.4 Separčné techniky s využitím komerčne dostupných sorbentov: 3M Empore™ Rad Disks STRONTIUM, AnaLig® Sr-01 a Sr® Resin

Spoločným znakom metód je ich komerčná príprava a zakúpenie produktu so stálymi vlastnosťami garantovanými výrobcom. Všeobecný postup vykonaných metód spočíva v troch základných krokoch: kondicionovanie kolóny so sorbentom/ diskom, nanesenie vzorky na sorbent/ disk a elúcia cieľového rádionuklidu zo vzorky. Všetky tri metódy sa vyznačujú nízkou spotrebou činidiel.

Dve vzorky o objeme 25 dm³ boli odobraté našimi pracovníkmi z nádrže Palemanská Maša a zaevidované pod číslami 89780 a 89781. Obe vzorky boli okyslené HNO₃ (1 cm³ 65 % HNO₃ na 1 dm³ vzorky). Vzorky boli zhomogenizované do jednej veľkoobjemovej vzorky. V práci sa testovali dva objemy vzoriek, okrem metódy zakoncentrovania ⁹⁰Sr z veľkoobjemových vzoriek aj metóda pre rýchle stanovenie ⁹⁰Sr s objemom 500 cm³, v prípade vzniknutého mimoriadneho stavu. Na testovanie zakoncentrovania ⁹⁰Sr bolo odobratých 12 dm³, vzorky boli odparené na minimálny objem.

a) Postup separácie ⁹⁰Sr na 3M EMPORE™ RAD DISKS STRONTIUM

Pre separáciu na 3MEmpore™ Rad Disks STRONTIUM je potrebná úprava koncentrácie vzorky na 2 mol·dm⁻³ HNO₃. Pri danej koncentrácii sa dosiahne maximálny výťažok separácie [Ometáková, 2009a].

Postup:

- Do vzorky po úprave bol následne pridaný stabilný nosič (Sr²⁺) a 100 μl ⁸⁵Sr.
- 3M Empore™ Rad Disks STRONTIUM bol vložený do filtračného zariadenia a premytý 10 cm³ metanolu.
- Disk bol kondicionovaný s 30 cm³ 2 mol·dm⁻³ HNO₃.

- Následne bola nanosená vzorka (rýchlosť prietoku bola zaznamenaná $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).
- Po pretečení vzorky bol disk premytý $2 \times 30 \text{ cm}^3$ 2M HNO_3 a 10 cm^3 destilovanej H_2O .
- Stroncium bolo eluované z disku 20 cm^3 EDTA o hodnote pH (9 – 11) do scintilačnej vialky.
- Eluovaná frakcia bola meraná na HPGe detektor EG&G ORTEC, program GammaVision (32-bit) po dobu 3600 s pri 514 keV.

Rovnako sa postupovalo aj v prípade zakoncentrovania vody s objemom 12 dm^3 .

b) Postup separácie ^{90}Sr na ANALIG[®] SR-01

Vzorka vody bola upravená pomocou 65 % HNO_3 na výslednú koncentráciu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 . Oproti metóde s 3M Empore[™] Rad Disks STRONTIUM, je možné použiť roztok v prostredí v širokom rozsahu koncentrácie (1 - 10) $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 .

Postup:

- Do vzorky po úprave bol pridaný stabilný nosič (Sr^{2+}) a $100 \mu\text{l}$ ^{85}Sr .
- Do chromatografickej kolónky bolo nanosených 0,7 g sorbentu AnaLig[®] Sr-01 a sorbent bol kondiciovaný s 20 cm^3 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 .
- Následne bola nanosená vzorka (rýchlosť prietoku bola zaznamenaná $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$).
- Po pretečení vzorky bol sorbent premytý $2 \times 30 \text{ cm}^3$ 2M HNO_3 a 10 cm^3 destilovanej H_2O .
- Stroncium bolo eluované zo sorbentu s 20 cm^3 $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ EDTA o hodnote pH (9 – 11) do scintilačnej vialky.
- Eluovaná frakcia bola meraná na HPGe detektor EG&G ORTEC, program GammaVision (32-bit) po dobu 3600 s pri 514 keV.

Rovnakým postupom sa postupovalo aj v prípade zakoncentrovanej vzorky vody s objemom 12 dm^3 .

c) Postup separácie ^{90}Sr na Sr[®] Resin

Vzorka vody bola upravená pomocou 65% HNO_3 na výslednú koncentráciu 2M HNO_3 .

Postup:

- Do vzorky bol pridaný stabilný nosič (Sr^{2+}) a $100 \mu\text{l}$ ^{85}Sr .
- Do chromatografickej kolónky bolo daných 0,7 g sorbentu Sr[®] Resin a sorbent bol kondiciovaný s 30 cm^3 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 .

- Následne bola nanosená vzorka (rýchlosť prietoku bola zaznamenaná $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$).
- Po pretečení vzorky bol sorbent premytý $2 \times 30 \text{ cm}^3$ $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 .
- Stroncium bolo eluované zo sorbentu 20 cm^3 $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 do scintilačnej vialky.
- Eluovaná frakcia bola meraná na HPGe detektor EG&G ORTEC, program GammaVision (32-bit) po dobu 3600 s pri 514 keV.

Stroncium nebolo zachytené v eluovanej frakcii, metóda sa zopakovala s rozdielom, že sa použila vzorka v $8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 a sorbent bol po pretečení vzorky tiež premývaný s $8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 .

Rovnako sa postupovalo aj v prípade zakoncentrovanej vody s objemom 12 dm^3 .

4.5 Testovanie vybranej metódy a optimalizácia separačného postupu pre stanovenie ^{90}Sr

Ako z predchádzajúcich výsledkov a diskusie vyplýva najvýhodnejšie bolo optimalizovať metódu za použitia sorbentu AnaLig® Sr-01 od firmy IBC Advanced Technologies. Na optimalizáciu metódy sa použili zakoncentrované vzorky vôd pochádzajúcich z monitoringu hraničných riečnych tokov po nedeštruktívnom gamaspektrometrickom meraní uskutočnenom v našom laboratóriu. Vzorky povrchových vôd boli pripravené odparovaním do konečného objemu 500 cm^3 . Pred odparením boli vzorky vôd okyslené koncentrovanou HNO_3 (1 cm^3 65% HNO_3 na 1 dm^3 vzorky).

4.5.1 Test viacnásobného použitia sorbentu AnaLig® Sr-01 na koncentrátoch povrchových vôd

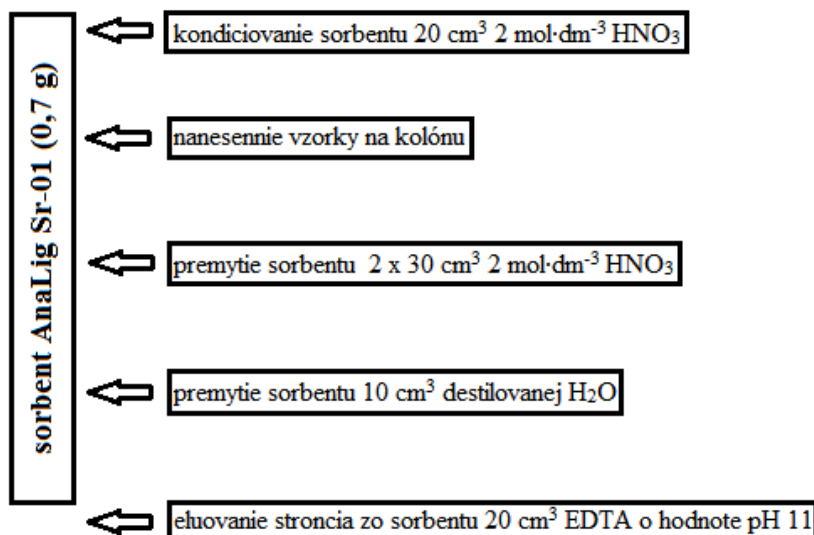
a) Testovanie kapacity sorbentu AnaLig® Sr-01 □ 0,7 g

Použité vzorky boli zapísané pod číslom NRL 90107, 88430, 88428, 88573, 88366.

Vzorky boli prefiltrované a zbavené pevných častí, ktoré by mohli tvoriť prekážku pri rádiochemickej separácii. Vzorky boli zriedené pridaním 200 cm^3 destilovanej vody. Do každej vzorky bolo pridané $100 \mu\text{L}$ ^{85}Sr a $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ stabilného nosiča Sr^{2+} .

Na separáciu bolo použitých $0,7 \text{ g}$ sorbentu AnaLig® Sr-01.

Postup separácie je znázornený na obrázku 1.



Obrázok 1 Postup separácie, 0,7 g sorbentu

b) Testovanie kapacity sorbentu AnaLig[®] Sr-01 □ 1,5 g

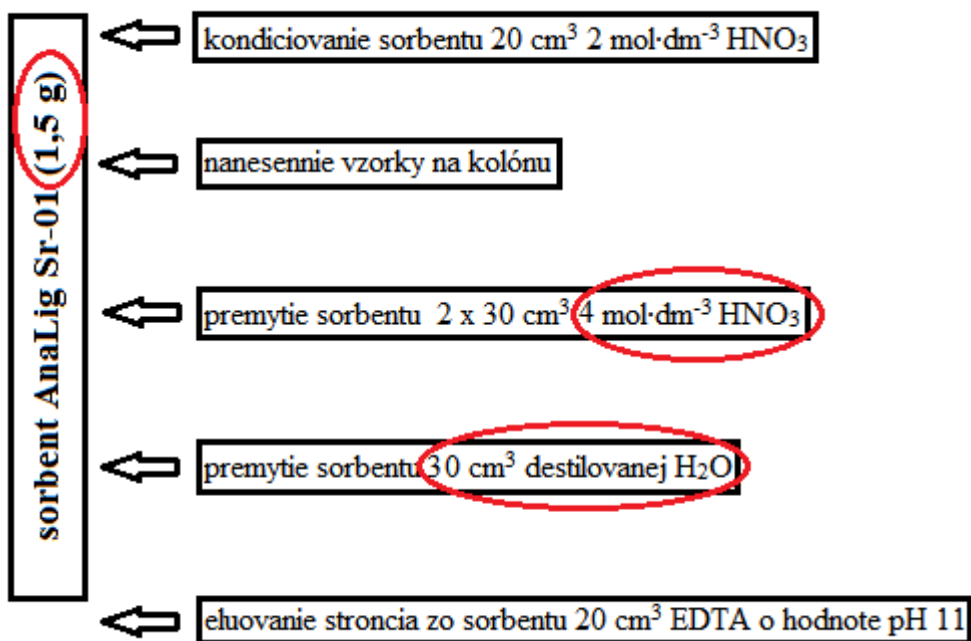
Vzhľadom k poklesu kapacity sorbentu v predchádzajúcom skúmaní bolo nutné navýšiť množstvo použitého sorbentu. Pokles kapacity pravdepodobne súvisí s veľkým obsahom konkurenčných iónov. Vzhľadom k vysokej soľnosti vzorky sa pristúpilo k zámene pôvodnej 2 mol·dm⁻³ HNO₃ za 4 mol·dm⁻³ HNO₃. Taktiež sa pristúpilo k použitiu väčšieho množstva destilovanej vody na premytie kolóny pred elúciou stroncia.

Použité vzorky boli zapísané pod číslom NRL 90107, 88573, 90105, 88571, 88427 a 90108.

Vzorky boli prefiltrované a zbavené pevných častí, ktoré by mohli tvoriť prekážku pri rádiochemickej separácii. Do každej vzorky bolo pridané 100 μL ⁸⁵Sr a 2 mg·cm⁻³ stabilného nosiča stroncia.

Na separáciu bolo použitých 1,5 g sorbentu AnaLig[®] Sr-01.

Postup separácie je znázornený na obrázku 2.



Obrázok 2 Postup separácie, 1,5 g sorbentu

Separácie uskutočnené na sorbente AnaLig[®] Sr-01. Pri použití 1,5 g sorbentu mali výtťažky klesajúci charakter, bolo nutné hľadanie alternatívnej metódy na odstránenie konkurenčných iónov zo vzorky.

4.5.2 Testovanie metódy zakoncentrovania stroncia pomocou šťaveľanu amónneho

Vzhľadom k neúspešnému viacnásobnému použitiu sorbentu AnaLig[®] Sr-01 na separácie v predchádzajúcom skúmaní bolo nutné uvažovať o alternatívne úprave vzoriek, ktorou by sa dosiahlo efektívne odstránenie konkurenčných katiónov, ktoré bránia efektívnej separácii.

Použité vzorky boli zapísané pod číslom NRL 90138, 90109, 90110.

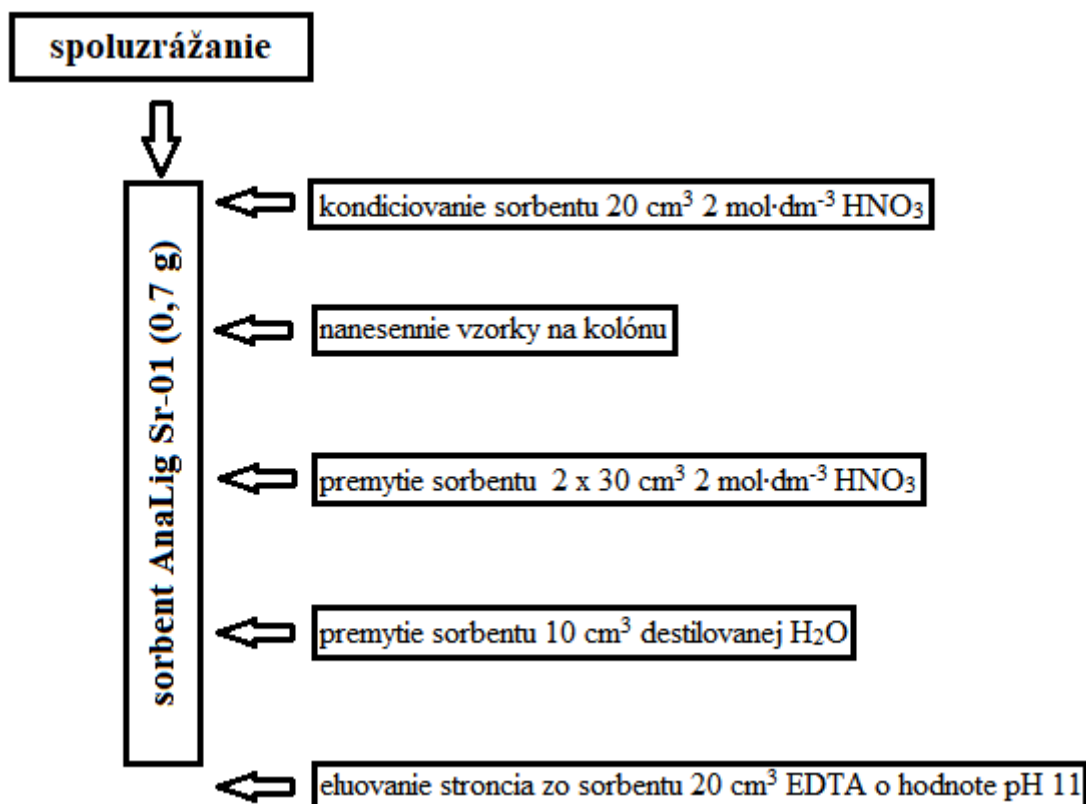
Vzorka bola prefiltrovaná a zbavená pevných častí, ktoré by mohli tvoriť prekážku pri rádiochemickej separácii. Do vzorky bolo pridaných 100 µl ⁸⁵Sr a 10 mg stabilného nosiča stroncia. Ďalej bolo do vzorky pridaných 10 g (NH₄)₂C₂O₄ · H₂O a bolo upravené pH na hodnotu 4 (s 26 % NH₄OH alebo 4 mol·dm⁻³ HNO₃ podľa potreby). Vzorka bola zahrievaná po dobu 1 hodiny pri teplote 100°C. Ďalej bola vzorka dekantovaná a scentrigugovaná za účelom získania zrazeniny. Získaná zrazenina bola rozpustená v dostatočnom množstve zahriatej 65 % HNO₃ a zriedená vodou na koncentráciu HNO₃ 8 mol·dm⁻³.

Výtťažok ⁸⁵Sr bol po zrážaní stanovený s použitím gama detektora.

Po predúprave vzorky zakoncentrovaním stroncia pomocou štaveľanu amónneho sa pristúpilo k naneseniu vzorky na chromatografickú kolónu naplnenú sorbentom AnaLig[®] Sr-01.

Postup separácie je znázornený na obrázku 3.

Výtťažok ⁸⁵Sr bol po elúcii zmeraný na gama detektore.



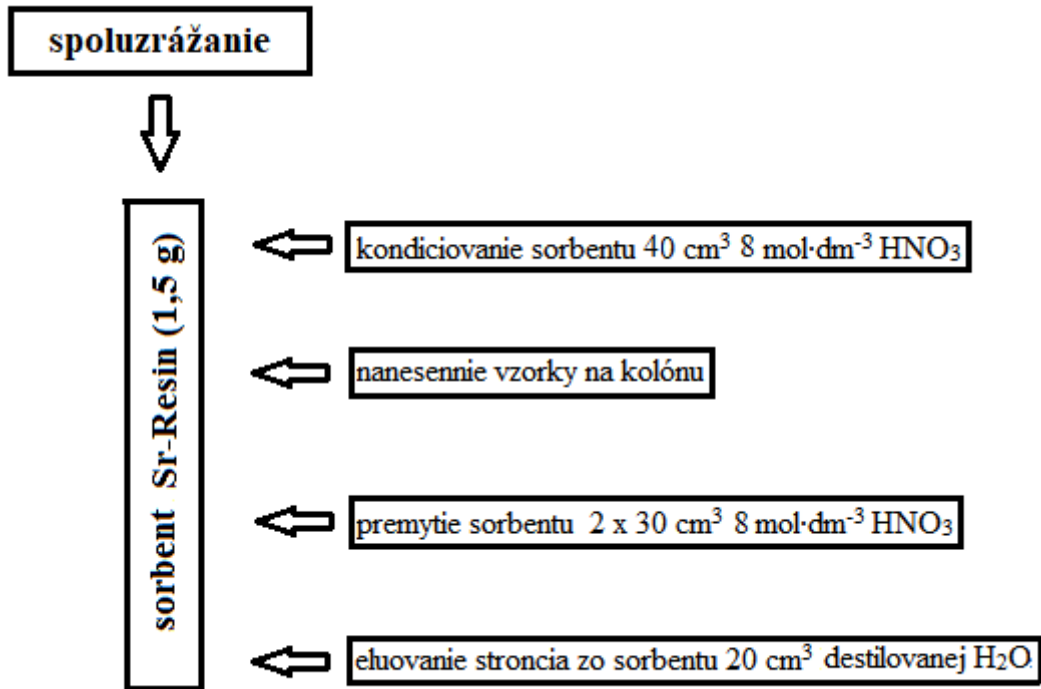
Obrázok 3 Postup separácie, AnaLig[®] Sr-01 po spoluzrážaní

Na porovnanie výsledkov bol použitý opäť aj chromatografický sorbent Sr[®] Resin.

Po predúprave vzorky zakoncentrovaním stroncia pomocou štaveľanu amónneho sa pristúpilo k naneseniu vzorky na chromatografickú kolónu naplnenú sorbentom Sr[®] Resin.

Postup separácie je znázornený na obrázku 4.

Výtťažok ⁸⁵Sr bol po elúcii zmeraný na gama detektore.



Obrázok 4 Postup separácie, Sr[®] Resin po spoluzrážaní

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

V práci sme testovali 4 metódy stanovenia ^{90}Sr vo vzorkách povrchovej vody odobratej z vodnej nádrže Palcanská Maša. V Tabuľke 1 sú zhrnuté výsledky pre jednotlivé testované metódy. Dôraz bol kladený na výťažnosť, finančnú a časovú náročnosť. V Grafe 1 je znázornené porovnanie výťažnosti pre použité metódy na stanovenie ^{90}Sr .

Tabuľka 1 Zhrnutie výsledkov použitých metód

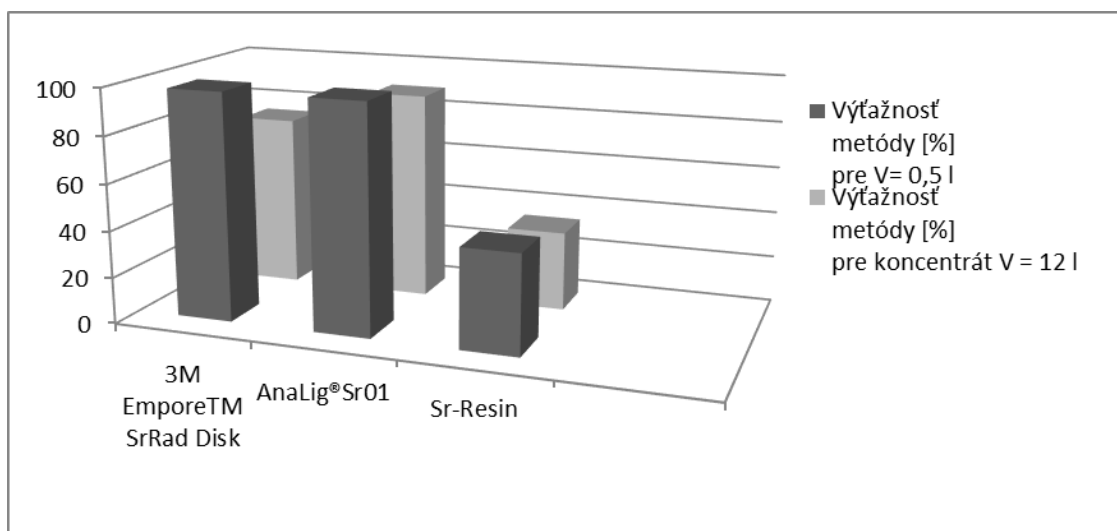
Metóda	Vzorka [dm ³]	Časová náročnosť	Finančný rozpočet pripadajúci na 1 analýzu pri vykonaní [EUR] ‡			výťažok R ± U [%]
			1 analýzy	10 analýz	60 analýz	
Zrážacia	20	~ 1 mesiac	4,76	4,76	4,76	25 ± 3
3M Empore™ Rad Disks STRONTIUM	12*	35 minút	98,55	98,55	98,55	74 ± 7
	0,5	1 h a 30 min				98 ± 9
AnaLig® Sr-01	12*	1 h a 20 min	108,12	25,97*	25,97*	89 ± 8
	0,5	4 h a 30 min				98 ± 9
Sr® Resin	12*	3 h a 30 min	46,32	46,32	46,32	34 ± 3
	0,5	7 h				43 ± 4

* koncentrát z 12 dm³ vzorky odparený pred analýzou na požadovaný objem

‡ ceny v EUR sa môžu líšiť v závislosti od dodávateľa, na výpočet boli použité priemerné ceny chemikálií a iných materiálov

** predpoklad viac násobného použitia sorbentu AnaLig® Sr-01 podľa výsledkov uvádzaných v práci Ometáčkovej [Ometáková 2009]

Graf 1 Porovnanie výťažnosti pre použité metódy na stanovenie ^{90}Sr



Porovnaním metód sa zistilo, že zrážacia metóda je časovo a technicky veľmi náročná. Metóda vyžaduje dlhý čas potrebný k nárastu ^{90}Y . Vzhľadom k mnohonásobnej manipulácii so vzorkou (používanie veľkého množstva chemického skla – prelievanie vzorky, niekoľkonásobná filtrácia, zrážanie, rozpúšťanie zrazeniny a opätovné viacnásobné vyzrážavanie, úpravy pH a i.) sa predpokladá so stratami počas samotnej analýze. Z tabuľky 1 možno vidieť, že táto metóda dosiahla najnižšiu výťažnosť, len 25 %. Za nevýhodu považujeme aj používanie veľkého množstva nebezpečných chemikálií (karcinogénne látky, žieraviny).

Na porovnanie ďalších troch metód (3M EmporeTM Rad Disks STRONTIUM, AnaLig[®] Sr-01, Sr[®] Resin) boli použité dva typy vzoriek a to koncentrát z 12 dm³ povrchovej vody odparených na minimálne množstvo a 0,5 dm³ (pre rýchlu analýzu, resp. pre určenie časovej náročnosti pre daný objem vzorky). Za cieľom pozorovania rádiochemického výťažku bol do vzoriek pridaný stopovací rádionuklid ^{85}Sr . Jeho aktivita bola stanovená pred a po separácii s použitím HPGe detektora EG&G ORTEC, programom GammaVision (32-bit). Za výhody vybraných metód (3M EmporeTM Rad Disks STRONTIUM, AnaLig[®] Sr-01, Sr[®] Resin) považujeme nízku spotrebu chemikálií, nevyužívanie potenciálnych kontaminantov, ako sú organické rozpúšťadlá.

Metóda analýzy stroncia za použitia disku 3M EmporeTM Rad Disks STRONTIUM od firmy 3M prebieha pod tlakom, napojená na vodnú vývevu, čo umožňuje analyzovať aj veľkoobjemové vzorky vo veľmi krátkom časovom intervale. Z hľadiska porovnávaných metód išlo a najrýchlejšiu metódu, čo tvorí jej nespornú výhodu. Za kladné môžeme považovať dosiahnuté výťažky. Pri koncentrácii z 12 dm³ bol dosiahnutý výťažok $(74 \pm 7)\%$ a pri koncentrácii 0,5 cm³ vzorky až $(98 \pm 9)\%$. Nižší výťažok pri použití koncentráty pripisujeme vyššej koncentrácii prítomných iónov. Pri veľkoobjemových vzorkách môžeme predpokladať tendenciu klesajúcich výťažkov. Nevýhodou pri použití diskov je aj ich cena. Cena jedného disku je 98,55 Euro. Cena jednej analýzy sa neznižuje ani pri vykonaní viacerých analýz vzhľadom k tomu, že použiteľnosť disku udávaná výrobcom je len jedenkrát. Disk nie je možné opätovne použiť a znížiť tým vstupné náklady.

Metóda analýzy stroncia za použitia sorbentu AnaLig[®] Sr-01 komerčne vyrábaného firmou IBC Advanced Technologies sa javí na prvý pohľad ako najdrahšia metóda. Celková cena jednej analýzy pri použití 0,7 g sorbentu je 108,12 Euro. Výhodou sorbentu AnaLig[®] Sr-01 je možnosť opakovaného použitia až do 10 analýz s neklesajúcim výťažkom [Ometáková, 2009], čím sa rapídne zníži cena jednej analýzy. Pri predpokladanom použití sorbentu 10 krát sa cena jednej analýzy zníži len na 25,97 Euro. Výťažok separácie pri koncentrácii z 12 dm³ bol $(89 \pm 8)\%$ a pri 0,5 dm³ vzorky $(98 \pm 9)\%$. K výhodám danej metódy patrí možnosť použitia v širokom

rozsahu koncentrácií HNO_3 a použítí pri vzorkách s vysokým obsahom iónov dvojmocného vápnika a jednomocného sodíka [Ometáková, 2009]. Čo sa týka časovej náročnosti je metóda s AnaLig[®] Sr-01 v poradí za metódou s Empore[™] diskami. Metóda je ale najvýhodnejšia z hľadiska ceny pri viacnásobnom použítí, čas potrebný na analýzu je prijateľný, analýzu je možné vykonať v priebehu jedného dňa.

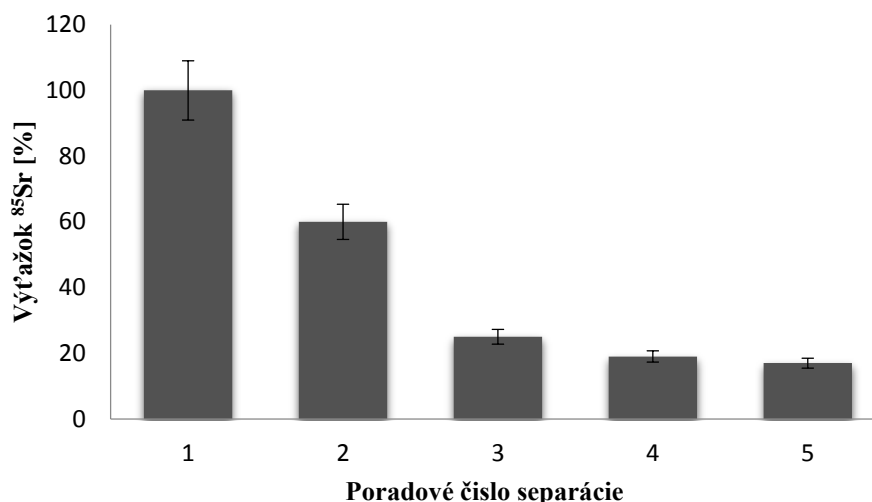
Metóda zakoncentrovania a separácie ^{90}Sr za použitia technológie od firmy Eichrom sorbent Sr[®] Resin je najmenej efektívna s pomedzi testovaných komerčných sorbentov. Vzorka pretekala pomaly a pri analýze sme sa stretli s problémami so sorpciou. Pri použítí vzorky 0,5 dm³ vody upravenej pridaním 65 % HNO_3 do prostredia 8 mol·dm⁻³ HNO_3 bol rádiochemický výt'azok (43 ± 4) %. Rádiochemický výt'azok pri analýze koncentrátu odpareného z 12 dm³ vody bol ešte nižší (34 ± 3) %. Síce sa javia počiatkové náklady na zakúpenie sorbentu relatívne nízke, neposkytuje nám analýza na sorbente Sr[®] Resin dobré výt'azky pre daný typ vzorky. Metóda je časovo najnáročnejšia spomedzi porovnávaných komerčných metód. Daná metóda nevyhovuje z časového hľadiska a ani z hľadiska výt'aznosti. Metóda nie je vhodná na priame stanovenie – použítie veľkých objemov kyseliny, ak by išlo o úpravu vzorky bez odparenia, nakoľko bolo potrebné vzorku upraviť až do prostredia 8 mol·dm⁻³ HNO_3 , čo by viedlo k veľkej spotrebe kyselín.

V tabuľke 2 a grafe 2 je uvedené zhrnutie dosiahnutých výsledkov pri separácii na sorbente AnaLig[®] Sr-01 pri použítí 0,7 g.

Tabuľka 2 Výsledky separácie, 0,7 g sorbentu

Poradové číslo separácie na sorbente	NRL číslo vzorky	Objem vzorky pred odparením [dm ³]	Objem koncentrátu [dm ³]	Výt'azok ^{85}Sr R ± U [%]
1	90107	20,60	0,49	100 ± 9
2	88430	20,30	0,48	60 ± 5
3	88428	20,00	0,50	25 ± 2
4	88573	20,58	0,48	19 ± 1
5	88366	15,57	0,47	17 ± 1

Graf 2 Graf závislosti výt'azku ^{85}Sr od poradového čísla separácie pri použítí 0,7 g sorbentu AnaLig[®] Sr-01

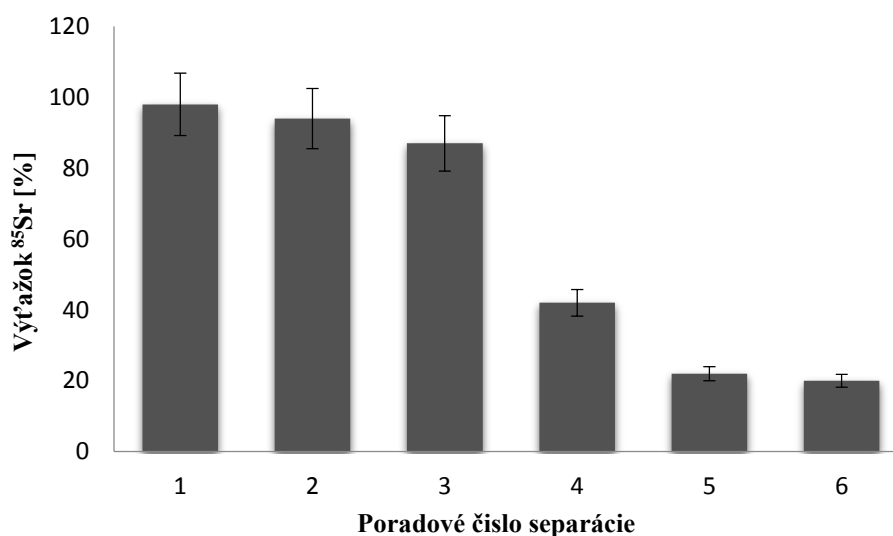


Ako najvhodnejšia testovaná metodika pre zakoncentrovanie ⁹⁰Sr z veľkoobjemových vzoriek bola metóda pomocou AnaLig[®] Sr-01. V prvej časti práce bolo použitých 0,7 g sorbentu, pričom sa zistil pokles výt'azku už pri druhej separácii zo (100 ± 9) % na (60 ± 5) %, pri tretej separácii výt'azok ⁸⁵Sr poklesol len na (25 ± 2) % a mal ďalej klesajúci charakter. Remenec skúmal vplyv katiónov pri stanovení stroncia na sorbente AnaLig[®] Sr-01. Zistili, že vplyv K⁺ do 50 mg·g⁻¹ sorbentu je zanedbateľný, avšak pri obsahu K⁺ väčšom ako 200 mg·g⁻¹ klesajú výt'azky ⁸⁵Sr pod 50 %. Roztoky obsahujúce Ca²⁺ až do 3000 mg·g⁻¹ sorbentu nemali vplyv na vychytávanie ⁸⁵Sr. Pri obsahu Ca²⁺ v množstve 8000 mg·g⁻¹ došlo k poklesu kapacity na 77 % (pre Sr[®] Resin 1800 mg·g⁻¹ Ca²⁺ znížilo výt'azky na 0 %). Koncentrácie 32 mg·g⁻¹ Ba²⁺ a 36 mg·g⁻¹ Pb²⁺ nemalo vplyv na separáciu ⁸⁵Sr. Pri koncentrácii 60 mg·g⁻¹ Ba²⁺ Pb²⁺ dochádzalo k zníženiu kapacity na 5 a 14 % [Remenec 2006]. Pri ďalšom testovaní sa pristúpilo k navýšeniu hmotnosti sorbentu AnaLig[®] Sr-01 na 1,5 g.

V tabuľke 3 a grafe 3 je uvedené zhrnutie dosiahnutých výsledkov pri separácii na sorbente AnaLig[®] Sr-01 pri použití 1,5 g.

Tabuľka 3 Výsledky separácie, 1,5 g sorbentu

Poradové číslo separácie na sorbente	NRL číslo vzorky	Objem vzorky pred odparením [dm ³]	Objem koncentráту [dm ³]	Výt'azok R ± U ⁸⁵ Sr [%]
1	90107	20,60	0,49	98 ± 9
2	88573	20,58	0,48	94 ± 8
3	90105	22,10	0,48	87 ± 7
4	88571	22,24	0,48	42 ± 4
5	88427	20,30	0,50	22 ± 2
6	90108	19,90	0,50	20 ± 2

Graf 3 Graf závislosti výt'azku ⁸⁵Sr od poradového čísla separácie pri použití 1,5 g sorbentu AnaLig[®] Sr-01

Separácie uskutočnené na sorbente sorbente AnaLig[®] Sr-01 pri použití 1,5 g sorbentu mali klesajúci charakter, bolo nutné hľadanie alternatívnej metódy na odstránenie konkurenčných iónov zo vzorky.

Ani navýšením hmotnosti sorbentu sa neoverila možnosť jeho viacnásobného použitia na zachovanie priaznivých finančných podmienok. Separácie mali klesajúcu tendenciu, pričom výt'azok pri v poradí tretej separácii na tom istom sorbente predstavoval (87 ± 7) %, už v poradí štvrtá separácia mala výt'azok len (42 ± 4) %. Pokles kapacity pravdepodobne súvisí s veľkým obsahom konkurenčných iónov a bolo by nutné ďalšie skúmanie navýšiť množstvo sorbentu.

Navýšením hmotnosti sorbentu by sa pravdepodobne opätovne dosiahli vysoké výt'azky. S navýšením hmotnosti sorbentu stúpa úmerne aj cena jednej separácie. Nakoľko je cieľom optimalizovanie podmienok separácie na konkrétne vzorky s dosiahnutím čo najnižšej ceny, ďalšie navýšenie hmotnosti sorbentu nemá opodstatnenie. Už pri použití 1,5 g sorbentu v chromatografickej kolónke dochádzalo k zníženej rýchlosti prietoku vzorky a separácia sa predĺžila o značný čas, navýšením hmotnosti sorbentu by došlo až k dvojnásobeniu času potrebného pre separáciu.

Vzhľadom k opätovnému poklesu kapacity sorbentu v predchádzajúcom skúmaní bolo nutné uvažovať o úprave vzorky, ktorou by sa dosiahlo odstránenie konkurenčných kationov, ktoré bránia efektívnej separácii.

V tabuľke 4 je zhrnutie dosiahnutých rádiochemických výt'azkov po zrážaní zo štaveľanom amónnym.

Tabuľka 4 Prehľad výsledkov po zrážaní zo štaveľanom amónnym

NRL číslo vzorky	Objem vzorky pred odparením [dm ³]	Výt'azok ⁸⁵ Sr po zrážaní R ± U [%]
90138	20,36	87 ± 7
90109	17,42	92 ± 7
90110	24,65	87 ± 7

Zakoncentrovaním vzorky pomocou štaveľanu amónneho sa vyzrážalo stroncium spolu s vápnikom a tým sa zo vzorky efektívne odstránil aj draslík. Draslík tiež bráni efektívnemu stanoveniu stroncia, nakoľko jeho beta aktivita pri meraní spôsobuje interferenciu v beta spektre. Zo vzorky sa odstránilo aj cézium a sodík spolu s ďalšími jednomocnými kationmi. Vajda a kol. zistili, že ak sa zrážanie uskutočňuje pri hodnote pH v rozmedzí (2 - 3) je až 63 % stroncia spolu s 37 % draslíka prítomných v roztoku. Ak je zrážanie vykonávané v rozmedzí hodnoty pH (4 - 6) v roztoku ostávajú len 2 % stroncia a 100 % draslíka. Je však potrebné vyhnúť sa vyšším hodnotám pH kvôli zrážaniu hydroxidu železa [Vajda 2009]. Po zrážaní so štaveľanom amónnym sa vyzrážalo (87 - 92) % stroncia spolu s vápnikom. Takto upravenú vzorku je potrebné ďalej dočistiť.

Po spoluzrážaní sa vzorky opäť naniesli na chromatografickú kolónu naplnenú sorbentom AnaLig® Sr-01 0,7 g a pre porovnanie bol testovaný opäť aj chromatografický sorbent Sr® Resin 1,5 g. Rádiochemický výťažok sa sledoval prídavkom známeho množstva (aktivity) rádionuklidu ⁸⁵Sr gamaspektrometricky po zrážaní aj po elúcii.

Výsledky dosiahnuté pre Sr® Resin sumarizuje tabuľka 5 a pre AnaLig® Sr-01 tabuľka 6.

Tabuľka 5 Prehľad výsledkov po zrážaní zo štaveľanom amónnym a následným použitím sorbentu Sr® Resin

Poradové číslo separácie	NRL číslo vzorky	Objem vzorky pred odparením [dm ³]	Výt'azok ⁸⁵ Sr po zrážaní R ± U [%]	Výt'azok ⁸⁵ Sr po elúcii zo sorbentu R ± U [%]
1	102186	20,00	90 ± 7	63 ± 5
2	102188	18,45	87 ± 7	20 ± 2
1	102189	22,05	88 ± 7	70 ± 6
2	102190	20,58	92 ± 7	19 ± 2

Tabuľka 6 Prehľad výsledkov po zrážaní zo štaveľanom amónnym a následným použitím sorbentu AnaLig® Sr-01

Poradové číslo separácie	NRL číslo vzorky	Objem vzorky pred odparením [dm ³]	Výt'azok ⁸⁵ Sr po zrážaní R ± U [%]	Výt'azok ⁸⁵ Sr po elúcii zo sorbentu R ± U [%]
1	102191	20,36	92 ± 7	99 ± 9
2	102535	17,42	87 ± 7	96 ± 9
3	102536	24,65	88 ± 7	86 ± 8
4	102537	18,75	90 ± 7	75 ± 6
5	102541	19,58	93 ± 7	72 ± 6
6	102542	21,56	89 ± 7	32 ± 2
7	102543	20,19	92 ± 7	20 ± 1

Vzorku bez ďalšieho zakoncentrovania stroncia nebolo vhodné analyzovať na sorbente Sr[®] Resin, no po zakoncertovaní stroncia a odstránení konkurenčného katiónu draslíka by Sr[®] Resin predstavoval lacnejšiu alternatívu analýzy ako AnaLig[®] Sr-01. Výťažky separácii predstavovali $(63 \pm 5) \%$ a $(70 \pm 6) \%$ pri prvej separácii a možnosť jeho viacnásobného použitia sa opäť neoverila. Pri druhej separácii v poradí predstavovali výťažky len (20 ± 2) a $(19 \pm 2) \%$. Skúmaním sme si opäť overili, že Sr[®] Resin nie je vhodný sorbent pre náš typ vzorky. AnaLig[®] Sr-01 síce predstavuje drahšiu, ale účinnú variantu na separáciu a stanovenie ⁹⁰Sr. Pri 1-vej až 5-tej po sebe nasledujúcej separácii na jednej kolóne predstavovali výťažky $(96 \pm 9) - (72 \pm 6) \%$, pri v poradí 6-tej a 7-mej separácii predstavoval rádiochemický výťažok len (32 ± 2) a $(20 \pm 1) \%$.

5 ZÁVER

V rámci práce sa uskutočnila separácia rádionuklidu ^{90}Sr v reálnej vzorke. Boli porovnávané tri metódy separácie ^{90}Sr s použitím komerčne dostupných sorbentov: 3M Empore Sr Rad Disk, AnaLig® Sr-01 a Sr-resin so zrážacou metódou aktuálne používanou v laboratóriu rádiochémie. Cieľom práce bola potreba inovovať a zefektívniť aktuálne používanú metódu. Zrážacia metóda predstavuje síce lacnú, no nie pomerne výhodnú metódu z hľadiska výťažnosti a časovej náročnosti. Napriek najnižšej cene analýzy s pomedzi komerčných sorbentov sme metódu s použitím Sr-Resin pre potreby nášho laboratória označili ako nevhodnú. Výťažky separácií boli veľmi nízke a celkový čas spracovania vzoriek bol najdlhší. Výťažky separácií ^{90}Sr na sorbentoch AnaLig® Sr-01 a 3M Empore Sr Rad Disk boli takmer rovnaké. Čas spracovania vzoriek s použitím sorbentu AnaLig® Sr-01 bol približne dvojnásobne dlhší. 3M Empore Sr Rad Disk je možné použiť iba na jednu separáciu, pričom AnaLig® Sr-01 je možné použiť až 10 krát, podľa výsledkov uvádzaných v práci Ometákovvej [Ometáková 2009]. Výhodou separácie na sorbente Analig® Sr-01 je široký rozsah pH, vysoké výťažky a je oproti separácii na 3M Empore Sr Rad Disk výhodnejšia kvôli cene a mnohonásobnému použitiu. Vyhodnotili sme, že pre naše laboratórium je používanie Analig® Sr-01 najvhodnejšie. Túto metódu sme ďalej testovali s cieľom jej zavedenia do praxe.

Na optimalizáciu separácie rádionuklidu ^{90}Sr sa použili zakoncentrované vzorky vôd pochádzajúcich z monitoringu hraničných riečnych tokov po nedeštruktívnom gamaspektrometrickom meraní uskutočnenom v našom laboratóriu. Na základe predchádzajúceho skúmania bol vybraný na optimalizáciu metódy sorbent AnaLig® Sr-01 od firmy IBC Advanced Technologies. Zistilo sa, že 0,7 g sorbentu je vhodné použiť 2x pre dosiahnutie optimálneho rádiochemického výťažku. Ani navýšením hmotnosti sorbentu sa neoverila možnosť jeho viacnásobného použitia na zachovanie priaznivých finančných podmienok. Vzhľadom k opätovnému poklesu kapacity sorbentu v predchádzajúcom skúmaní bolo nutné uvažovať o úprave vzorky, ktorou by sa dosiahlo odstránenie konkurenčných kationov, ktoré bránia efektívnej separácii. Zakoncentrovaním vzorky pomocou šťavelanu amónneho sa vyzrážalo stroncium spolu s vápnikom a tým sa zo vzorky efektívne odstránili jednomocné kationy - draslík spolu s céziom a sodíkom. Po zrážaní so šťavelanom amónnym sa vyzrážalo (87 - 92) % stroncia spolu s vápnikom. Takto upravenú vzorku je potrebné ďalej dočistiť.

V ďalšom kroku sme vzhľadom k problémom s odstránením veľkého množstva vápnika zo vzorky pristúpili k použitiu komerčne vyrábanému chromatografickému sorbentu AnaLig[®] Sr-01 od firmy IBC Advanced Technologies. Vzorky boli na kolónu nanosené po predchádzajúcej úprave zrážaním so štaveľanom amónnym. AnaLig[®] Sr-01 poskytoval pri v poradí (1 - 5) separácii výťažky (96 - 72) %. Na porovnanie sme použili i chromatografický sorbent Sr[®] Resin, ktorý sa opäť ukázal ako neefektívny. Rádiochemický výťažok je v súčasnosti potrebné sledovať prídavkom známeho množstva (aktivity) rádionuklidu ⁸⁵Sr gamaspektrometricky. Po zavedení metódy plánujeme rádiochemický výťažok stroncia stanovovať prídavkom stabilného nosiča inaktívneho stroncia Sr(NO₃)₂ s použitím ICP MS. Tým pádom nebudú náklady na použitý stopovací rádionuklid ⁸⁵Sr, čím dôjde k zníženiu nákladov na vykonané analýzy a hlavne sa zníži riziko ožiarenia pracovníkov. Náklady na použitý stopovací rádionuklid ⁸⁵Sr predstavujú 16,37 EUR na 1 analýzu pri vykonaní 60 analýz ročne.

Použitie komerčne dostupných sorbentov skráti značne čas potrebný na analýzu stroncia v environmentálnej vzorke (z mesiacov, dní na pár hodín, minút v závislosti od použitej metódy). Poznatok týchto procesov je užitočný pri analýze environmentálnych vzoriek, pretože môžeme pomerne rýchlo a selektívne oddeliť a koncentrovať cieľové rádionuklidy prítomné už pri nízkych koncentráciách, skrátiť čas analýzy a tým minimalizovať následky na životné prostredie. Vzhľadom k tomu, že sa pri analýze nepoužívajú žiadne organické rozpúšťadlá a všetky postupy sa vykonávajú pri teplote okolia.

Oddelenie rádiochemie VÚVH je pohotovostnou zložkou radiačnej monitorovacej siete Slovenskej republiky. V normálnom režime monitorovania, t.j. v čase mimo radiačnej, resp. jadrovej udalosti je zamerané na monitorovanie a hodnotenie obsahu prírodných a umelých rádionuklidov vo vodách a sedimentoch. K monitorovaniu v rámci radiačnej monitorovacej siete patria aj analýzy ⁹⁰Sr v environmentálnych vzorkách. Pri jadrovej havárii, resp. mimoriadnej udalosti spojenej s únikom rádionuklidov do životného prostredia je obzvlášť dôležité aj rýchle stanovenie ⁹⁰Sr. V týchto prípadoch je nevyhnutné použiť rýchlu a efektívnu metódu. Použitie chromatografického sorbentu AnaLig[®] Sr-01 od firmy IBC Advanced Technologies splňa tieto požiadavky.

6 POUŽITÁ LITERATÚRA

Fiskum 2000

FIKUM, S., K., RILEY, R., G., TTOMSON, C., J. *Preconcentration and analysis of strontium-90 and technetium-99 from Hanford groundwater using solid phase extraction.* Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, Vol. 245 (2), 2000, s. 261-272

Harangozó 2000

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

IBC Advanced Technologies

IBC ADVANCES TECHNOLOGIES. *AnaLig® Products.* [online] 2017 [cit. 2017-10-10]. Dostupné na internete: <http://www.ibcmrt.com/products/analig/>

Izatt 1996

IZATT, R. M., BRADSHAW, J. S., BREENING, R. L.: *Accomplishment of difficult chemical separations using solid phase extraction.* Pure & Appl. Chem. Vol. 68 (6), 1996, s. 1237- 1241

Ometáková 2009

OMETÁKOVÁ, J. *Stanovenie ⁹⁰Sr kvapalinovou scintilačnou spektrometriou. Diplomová práca.* Bratislava: Univerzita Komenského, 2009

Remenec 2006

REMENEC, B. *The selective separation os ⁹⁰Sr and ⁹⁹Tc in nuclear waste using molecular recognition technology products.* Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 56, 2006, s. 654-651

Vajda 2010

VAJDA, N., KIM, CH. *Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology.* Applied Radiation and Isotopes, Vol. 68, Is. 12, 2010, p. 2306-2326

Wallová 2016

WALLOVÁ, G. *Stanovenie ^{90}Sr a ^{137}Cs vo vodách zrážacou metódou – separovanie a stanovenie stroncia*. Štandardný operačný postup NRL/R-ŠOP/Sr/Cs-4. Výskumný ústav Vodného hospodárstva, Oddelenie fyzikálno-chemickej, anorganickej a rádiochemickej analýzy, 2016

3M 2009

3M. *EmporeTM Strontium RAD Disks Technical Information*. [online] USA, 2009 [cit. 2017-10-10]. Dostupné na internete:

http://solutions.3m.com/3MContentRetrievalAPI/BlobServlet?lmd=1269603967000&assetType=MMM_Image&locale=en_US&blobAttribute=ImageFile&fallback=true&univid=1258564467509&version=current
