

STANOVENIE RÁDIOYTRIA V BIOLOGICKOM MATERIÁLI

V. ZBOŘIL, E. FAITHOVÁ, A. KURCOVÁ, T. TRNOVEC

Ústav hygieny práce a chorôb z povolania v Bratislave

V zmesi štiepnych splodín sa v značných množstvách nachádzajú rádioizotopy prvkov vzácnych zemín, najmä yttria. Z ostatných prvkov vzácnych zemín sú prítomné najmä ľahšie rádioizotopy až po atómovú váhu asi 155 [1, 2]. Z hľadiska rádiotoxikologického k najnebezpečnejším rádioizotopom patrí yttrium 91. Z pokusov na zvieratách sa zistilo, že rádioyttrium fixované v kostiach môže viesť k ťažkému poškodeniu tkaniva kosti a kostnej drene, až ku vzniku nádorov.

Pretože sa stále širšie využíva jadrová energia, pričom časť štiepnych splodín môže prejsť do vonkajšieho prostredia, je nevyhnutné ustavične sledovať zamorenie životného priestoru po stránke kvalitatívnej a kvantitatívnej.

V rámci vypracovávania rádiochemických metodík sme pristúpili k vypracovaniu metodiky separácie a stanovenia rádioyttria vo vode a v biologických materiáloch.

V materiáloch, ktoré bežne prichádzajú do úvahy pre stanovenie rádioyttria, nie je toto sprevádzané veľkým množstvom neaktívneho prvku. Preto sa ako nosič pridáva známe množstvo neaktívneho yttria (1—10 mg). Po izolácii yttria sa stanoví jeho rádioaktivita a podľa chemického výťažku sa vypočíta množstvo rádioyttria v pôvodnej vzorke.

Najdôležitejšou otázkou je separácia yttria rádiochemickej čistoty. Od ostatných prvkov možno prvky vzácnych zemín oddeliť na základe malej rozpustnosti ich hydroxydov, štaveľanov alebo fluoridov. Nepříjemnej práci s kyselinou fluorovodíkovou je možné sa vyhnúť. Tórium a zirkónium sa oddeľujú zrážaním ich jodičnanov v prostredí kyseliny dusičnej. Tórium sa dobre oddeľuje zrážaním peroxydom vodíka v dusičnanovom prostredí. Podľa najnovších prác [3] sa prvky vzácnych zemín extrahujú do 5 % TTA v chloride uhličitom alebo v hexáne. Prvky vzácnych zemín sa tak oddeľia od väčšiny ostatných prvkov.

Ťažkosť spôsobuje najmä separácia yttria od rádioizotopov ostatných vzácnych zemín. Komplikácie vznikajú tým, že tieto izotopy sa vo vzorke nachádzajú váhove v nepatrných množstvách a z technických príčin nie je možné pridávať známe množstvá nosičov všetkých prvkov vzácnych zemín, čím by sa umožnilo použiť na izoláciu yttria metódy bežné pri jeho výrobe,

Pre oddeľovanie prvkov vzácnych zemín sa vypracovali viaceré spôsoby. Podľa niektorých z nich [4] možno prvky vzácnych zemín rozdeliť iba na skupinu yttritových a ceritových zemín, podľa iných [5, 8—17] až na ich prvky.

Prvky vzácnych zemín sa na cerity a yttrit rozdeľujú na základe rôznej

rozpuštnosti ich podvojných síranov [1] alebo uhličitanov [4]. V oblasti prechodných prvkov nebýva rozdelenie ostré. Niektoré metódy stanovenia rádioyttria sa uspokojujú s rozdelením yttritov a ceritov (reprezentovaných najmä lantanom pridávaným ako nosič), pretože v zmesi štiepných spodín sa okrem rádioyttria nachádzajú prakticky len veľmi malé množstvá rádioizotopov ostatných prvkov yttritej skupiny.

Často je oddelenie yttritov nepostačujúce, ako to býva v zmesi starších štiepných spodín, a preto treba urobiť ďalšiu separáciu yttria. Na tento účel sa najčastejšie používa chromatografia na papieri [5] alebo na stĺpci vymieňača iónov [8—12], alebo roztrepávanie vo vhodnom systéme [14—17], napríklad kyselina dusičná—tributylfosfát [14]. Najvýhodnejšia je chromatografia na stĺpci vymieňača iónov. Možno použiť katexy aj anexy. Používajú sa kolóny plnené katexmi silne kyslého typu (Dowex 50, Amberlit IR) o dĺžke od 40 cm do viac než 100 cm. Vyvíja sa 5 % citrátovým tlmivým roztokom pri pH 2,6—3,6 (najčastejšie asi 3,1) alebo tlmivým roztokom kyselina mliečna—mliečnan sodný pri pH 3,25 [7]. Oddelovanie sa robí pri obyčajnej alebo zvýšenej teplote [13]. Afinita jednotlivých prvkov k vymieňaču iónov sa udáva v poradí Tm, Er, Ho, Y, Gd, Eu, Sm, ľahšie prvky vzácnych zemín [8, 13].

Pre oddelenie prvkov vzácnych zemín možno použiť aj kolónu plnenú anexom, pričom sa oddelené prvky prevedú na komplexný anión. Anex môže byť v cykle alebo s príslušným komplexotvorným činidlom, alebo s iným aniónom. Ako komplexotvorné činidlo sa používa Chelaton 1 a 3, kyselina citrónová alebo koncentrovaná kyselina solná. Vyvíja sa tlmivým roztokom o určitom pH alebo roztokom komplexotvorného činidla o určitej koncentrácii. pH alebo koncentrácia komplexotvorného činidla sa volí na hranici stability komplexu. Afinita komplexov jednotlivých prvkov k anexu je najčastejšie v tom poradí ako afinita týchto prvkov ku katexom.

V našom postupe sme po pridaní nosičov Y, La a Zr prvky vzácnych zemín oddelili ako hydroxydy, zirkónium sme vyžrážali ako jodičnan. Yttrit a cerity sme rozdelili karbonátovým spôsobom. Yttrit sme rozdelili na kolónke dlhej 50 cm \varnothing 0,7 cm, plnenej anexom OAL ako komplexy s Chelatonom 3. Vyvíjali sme 0,1 N tlmivým roztokom glykokol—kyselina solná o pH 3,15. Yttrium sme potom previedli na štaveľan a merali jeho rádioaktivitu. Ako príklad sme si zvolili oddelenie yttria od európie.

Experimentálna časť

Použitie chemikálie a prístroje

Roztoky nosičov:

nosič Y, 1 ml = 5 mg Y

nosič La, 1 ml = 10 mg La

nosič Zr, 1 ml = 10 mg Zr

Pripravujú sa roztoky v 0,1 N-HNO₃:

roztok KJO₃ v HNO₃ (30 g KJO₃ v 100 ml HNO₃ 1 : 1)

amoniak koncentrovaný, ca 20 % NH₃ a 2 N roztok

uhličitan draselný, 50 % roztok

kyselina soľná koncentrovaná, 2 N roztok a 0,1 N roztok

kyselina šťavelová, nasýtený roztok

Chelaton 3, 0,15 M roztok

glykokol, 0,1 N roztok

anex OAL

Všetky chemikálie boli čistoty p. a.

Rádioaktívne roztoky

Rádioaktívne roztoky Y 91, Eu 154 a Ce 141 dodal ÚVVVR, Praha.

Merania sme robili GM-trubicou beta-gama o plošnej váhe okienka 4,7—5,1 mg/cm², umiestnenou v olovenom kryte Orion.

Spracovali sme jednolitrové vzorky pitnej a odpadovej vody a vzorky moču s umele pridanou rádioaktivitou Y 91, Eu 154 alebo Ce 141.

Oddelovanie sa robilo jednak po oddelenie yttritov, jednak po oddelenie samotného yttria.

Oddelenie prvkov vzácných zemín

K vzorke sme pridali 5 mg nosiča Y, 10 mg nosiča La a 10 mg nosiča Zr. Po dôkladnom premiešaní sme roztok zalkalizovali koncentrovaným amoniakom. Vylúčené hydroxydy sme odcentrifugovali, premyli vodou, rozpustili v malom množstve 2 N kyseliny soľnej, nečistoty odcentrifugovali a hydroxydy sme znovu vyzrážali amoniakom. Po ich rozpustení v malom množstve koncentrovanej kyseliny dusičnej sme pridali 2 ml vody a 2 ml roztoku KJO₃. Vylúčenú zrazeninu (Zr) sme odcentrifugovali a roztok sme zalkalizovali amoniakom. Pri spracovaní moču sme pridali 10 mg nosiča La, 5 mg nosiča Y a po dôkladnom premiešaní amoniak do alkalickéj reakcie. Vzniknutú zrazeninu sme odcentrifugovali a prvky vzácných zemín sme vyextrahovali 3 × 5 ml 50 % K₂CO₃. Spojené extrakty sme koncentrovanou kyselinou soľnou okyslili na metyloranž. Po vyvarení CO₂ sme roztok zalkalizovali koncentrovaným amoniakom, hydroxydy odcentrifugovali, pridali 10 mg nosiča Zr (1 ml), 1 ml vody a 2 ml roztoku KJO₃. Vylúčenú zrazeninu sme po polhodine odcentrifugovali a roztok zalkalizovali amoniakom. Ďalej sme pokračovali podľa toho, či sme robili iba separáciu na yttrit a cerity (a) alebo sme oddelili čisté ytrium (b).

a) Separácia yttritov

Hydroxydy prvkov vzácných zemín sme rozpustili v malom množstve koncentrovanej kyseliny soľnej, pridali sme 20 ml destilovanej vody a 5 ml nasýteného roztoku kyseliny šťavelovej. Šťavelany sme odcentrifugovali, premyli vodou a rozpustili v 2 ml 50 % uhličitanu draselného. Roztok sme zriedili vodou na 30 ml a vzniknutú bielu zrazeninu (lantán a ostatné cerity) sme odcentrifugovali. Do roztoku sme pridali 1,5 ml koncentrovanej kyseliny soľnej a po vyvarení CO₂ 3 ml nasýteného roztoku kyseliny šťavelovej. Šťavelan yttritý sme premyli vodou a rozpustili v 2 ml 50 % roztoku uhličitanu draselného, pridali sme 20 mg nosiča La a oddelovanie sme zopakovali. Potom sme šťavelan yttritý odcentrifugovali, premyli vodou a ako vodnú suspenziu naniesli na zvážené hliníkové misky. Po vysušení pri 40 °C sme vzorky 10 minút zahrievali na 120 °C, zvážili, vypočítali chemický výťažok a použili na meranie rádioaktivity.

b) Separácia yttria

Hydroxydy prvkov vzácných zemín sme rozpustili v 2 ml 50 % roztoku uhličitanu draselného a doplnili vodou do 30 ml. Bielu zrazeninu sme odcentrifugovali. Do roztoku sme pridali 2 ml koncentrovanej kyseliny soľnej a vyvarili CO_2 . Amoniakom sme vyzrážali hydroxyd yttritý a rozpustili ho v 2 ml 0,15 N roztoku Chelatonu 3. Tento roztok sme použili na chromatografické oddelenie na stĺpci vymieňača iónov.

Príprava vymieňača iónov

Anex OAL sme 24 hodín močili v destilovanej vode a touto suspenziou sme naplnili sklenú kolónku. Stípec sme premývali striedavo koncentrovanou kyselinou soľnou a destilovanou vodou, kým eluát nebol bezfarebný. Ďalej sme kolónu premývali podľa jej dĺžky 50—100 ml 0,1 N Chelatonu 3 a destilovanou vodou (200—400 ml). Po každom pokuse sme kolónu regenerovali preliatím 50 ml 1 N amoniaku, 100—200 ml vody, 50—100 ml 2 N-HCl, 100—200 ml vody, 50—100 ml 0,15 N Chelatonu 3 a 200—400 ml vody. Rýchlosť prietoku bola 1,5—1,8 ml/min. Pripravili sme si kolónu o dĺžke 50 cm s priemerom 0,7 cm.

Ytrium sme separovali takto: Na hornú časť kolóny sme naniesli roztok hydroxydu yttritého v Chelatonu 3 a vyvíjali sme 0,1 N tlmivým roztokom glykokol—kyselina soľná o pH 3,15. Rýchlosť prietoku bola 0,8 ml/min. Eluát obsahujúci ytrium (20—180 ml) sme vysušili do sucha, zvyšok sme spálili, rozpustili v malom množstve 2 N-HCl a ytrium sme vyzrážali 5 ml nasýteného roztoku kyseliny šťaveľovej. Zrazeninu sme premyli vodou, naniesli na zväznené hliníkové misky a ďalej spracovali už uvedeným spôsobom.

Pre štúdium vplyvu pH a dĺžky kolóny na oddelenie Y a Eu sme si pripravili kolóny o rôznej dĺžke (13,1 cm, 40 cm, 50 cm) a vyvíjali sme tlmivými roztokmi 0,1 N glykokol—kyselina soľná o rôznom pH. Z dolnej časti kolóny sme odoberali 1 ml vzorky na hliníkové misky a po odparení do sucha sme merali rádioaktivitu. Meralo sa jednak bez filtra, jednak s 2,7 mm hliníkovým filtrom. Týmto filtrom sme odfiltrovali β -žiarenie Y 91. Rádioaktivitu európie a yttria sme z týchto dvoch meraní vypočítali podľa empiricky zistených rovníc. Rádioaktivitu sme vyjadrovali a nanášali na graf v relatívnych jednotkách (imp./min.).

Diskusia a výsledky

Uvedené pracovné postupy sme aplikovali na vzorky pitnej vody s pridanou rádioaktivitou Y, Eu a Ce.

a) Oddelovanie yttritov

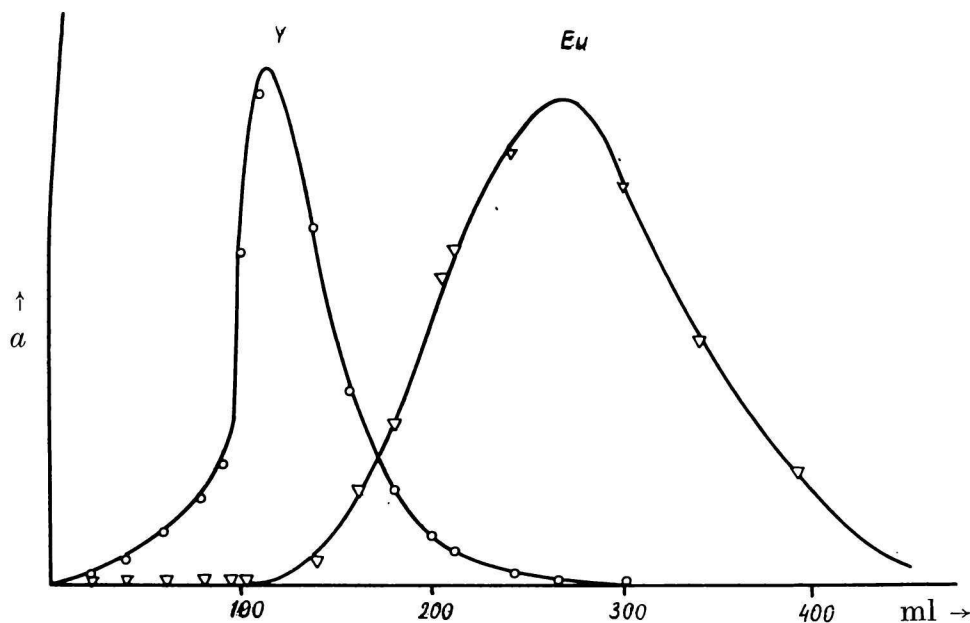
Pre štúdium možnosti stanovenia rádioaktívneho yttria z nameranej rádioaktivity yttritov oddelených karbonátovým spôsobom sme podľa spôsobu a) separovali ytrium zo zmesi nerádioaktívneho Y a Ce 141 a zo zmesi nerádioaktívneho Y a Eu 154.

Ytrium oddelené uvedeným spôsobom obsahovalo v prvom prípade maximálne 0,5 % pridanej rádioaktivity Ce 141. V druhom prípade sa však do oddeleného yttria strhlo veľmi kolísavé množstvo Eu 154, v nepriaznivom prípade až takmer 100 % pridanej rádioaktivity.

b) Separácia yttria

Pre oddelenie yttria na vymieňači iónov sme si ako príklad separácie Y zo štíepnych splodín zvolili zmes Y a Eu, pretože európium je vedľa gadolína najťažšie z rádioizotopov prvkov vzácnych zemín, ktoré ešte vznikajú ako produkt štiepenia U alebo Pu.

Sledovali sme vplyv pH a dĺžky kolóny na kvalitu oddeľovania. Vplyv pH sme študovali na kolóne dlhšej 13,1 cm. K najlepšiemu oddeleniu došlo pri pH 3,15. Na dostatočné rozdelenie yttria a európia stačila dĺžka kolóny 50 cm (graf 1). Podľa spôsobu b) sme spracovali sériu 6 vzoriek obsahujúcich ne-



Graf 1. Závislosť aktivity eluátu (a) od objemu (ml).
Anex OAL 50 cm \times 0,38 cm²; pH 3,15; prietok 0,8 ml/min.

aktívne Y a Eu 154. Priemerný výťažok yttria bol 63 % a konečný preparát obsahoval menej než 1 % pridanej aktivity Eu 154.

Sledovali sme aj možnosť oddeľovania karbonátových komplexov prvkov vzácnych zemín na anexe OAL, avšak sme nedospeli k uspokojivým výsledkom.

Nevýhodou použitia anexu OAL je, že jeho vlastnosti v priebehu práce nie sú úplne konštantné.

Súhrn

Vypracovali sme metódu stanovenia malých množstiev rádioyttria. Po pridaní nosičov La, Y a Zr sme oddelili hydroxydy. Zirkónium sme vyzrážali

ako jodičnan, prvky vzácnych zemín sme rozdelili na cerity a ytřity 50 % roztokom uhličitanu draselného a ytřium sme separovali ako komplex s Chelatonom 3 na anexe OAL. Oddelili sme Eu a Y ako príklad separácie ytřia zo zmesi štiepných splodín.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОИТТРИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

В. ЗБОРЖИЛ, Э. ФАЙТОВА, А. КУРЦОВА, Т. ТРПОВЕЦ

Институт гигиены труда и профзаболеваний в Bratislava

Выводы

Разработан метод определения малых количеств радиоиттрия. После прибавления носителей La, Y и Zr определились гидроокиси. Zr мы осадили в виде iodата, металлы редких земель мы разделили на цериты и итриты с 50 % раствором углекислого калия и Y мы отделили в виде комплекса с хелатом 3 на анексе OAL. Мы провели деление Eu и Y как пример сепарации Y из смеси продуктов расщепления

Поступило в редакцию 7. 7. 1960 г.

BESTIMMUNG VON RADIOYTTTRIUM IN BIOLOGISCHEM MATERIAL

V. ZBOŘIL, E. FAITHOVÁ, A. KURCOVÁ, T. TRNOVEC

Institut für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode der Bestimmung kleiner Mengen von Radioyttrium ausgearbeitet. Nach Zugabe der Trägerstoffe La, Y und Zr trennten die Autoren die Hydroxyde ab. Zr wurde als Jodat ausgefällt, die seltenen Erden wurden mittels einer 50 % igen Kaliumcarbonatlösung in Cerite und Yttrite aufgeteilt, und Y wurde als Komplex mit Chelaton 3 auf dem Anex OAL separiert. Ferner führten die Autoren die Trennung von Eu und Y durch, als Beispiel der Separierung von Y aus einem Gemisch von Spaltprodukten.

In die Redaktion eingelangt den 7. 7. 1960

LITERATŮRA

1. Vickery R. C., *Chemistry of the Lantanos*, London 1953. — 2. Hollander J. M., Perlman I., Seaborg G. T., *Table of Isotopes*, Rev. of Modern Physics 25, 469—651 (1953). — 3. *Sanitary Engineering Aspects of the Atomic Energy Industry*, R. A. Taft Engineering center, TID 7515 Cincinnati, Ohio 1955. — 4. *Sbornik radiochimičeskich i dozimetričeskich metodik*, Moskva 1959. — 5. Lauer R. S., Poluektov N. S., *Zavodskaja lab. 25*, 391 (1959). — 6. Schindeuolt U., *Review of Recent Applications of Ion Exchangers in Analytical Chemistry*. Techn. Report No 68, Massachusetts Institute of Technology Laboratory for Nuclear Science. — 7. Kirby L. J., Silker W. B., Perkins R. W., *Determination of Radioactive Rare Earths in Reactor Effluent Water*. Hanford Laboratories Operation General Electric Company, Richland, Washington. — 8. Tompkins E. R., Khym J. X., Waldo E. C., *J. Am. Chem. Soc. 69*, 2769 (1947). — 9. Spedding F. H., Voigt A. F., Gladrow E. M., Sleight N. R., *J. Am. Chem. Soc. 69*, 2777 (1947). — 10. Marinsky J. A., Glendenin L. E., Coryell C. D., *J. Am. Chem. Soc. 69*, 2781 (1947).

11. Spedding F. H. a spolupracovníci, *J. Am. Chem. Soc.* *69*, 2786 (1947). — 12. Darwin H. H., Tompkins E. R., *J. Am. Chem. Soc.* *69*, 2792 (1947). — 13. Ketelle B. H., Boyd G. E., *J. Am. Chem. Soc.* *69*, 2800 (1947). — 14. Berežneva N. E. a spolupracovníci, *A (Conf English)* *18*, 219. — 15. Scargill D., Alcock K., Fletcher J. M., Hesford E., McKay H. A. C., *J. Inorg. Nuclear. Chem.* *4*, 304 (1957). — 16. Peppard D. F. a spolupracovníci, *J. Inorg. Nuclear. Chem.* *4*, 326 (1957). — 17. Peppard D. F. a spolupracovníci, *J. Inorg. Nuclear. Chem.* *4*, 334 (1957).

Do redakcie došlo 7. 7. 1960

Adresa autorov:

Inž. Václav Zbořil, prom. chem. Eva Faithová, prom. chem. Alexandra Kurcová, prom. lek. Tomáš Trnovec, Bratislava, Ústav hygieny práce a chorób z povolania, ul. Národného povstania 18—20.