

Príspevok k oddelovaniu niektorých prvkov alkalických zemín na vymieňačoch iónov

E. HANTABÁL, M. FOJTÍK, V. RUSEK, T. TRNOVEC

Ústav hygieny práce a chorôb z povolania, Bratislava

Vypracovala sa metóda na stanovenie rádioizotopov ^{90}Sr , ^{140}Ba a ^{226}Ra v moči, v úžitkovej a pitnej vode. Po pridaní solí strontnatých a bárnatých ako nosičov sa prvky alkalických zemín vyzrážajú ako uhličitany. Vápnik sa oddelí dusičnanovou metódou. Stroncium, báryum a rádium sa oddeľia na vymieňači iónov katex S elúciou 4 % roztokom citranu amónneho o pH 7,8—8,1.

Umelé rádioizotopy prvkov alkalických zemín, najmä ^{89}Sr , ^{90}Sr a ^{140}Ba patria k najtoxickejším zložkám štiepných splodín. Do skupiny prvkov alkalických zemín patrí aj ^{226}Ra .

Pre určenie stupňa internej kontaminácie určitým rádioizotopom sa obvykle stanovuje jeho množstvo v moči exponovanej osoby [1].

Vápnik sa oddeľuje dusičnanovou metódou [2—4] alebo extrakčnými metódami [5—7]. Báryum sa zráža ako chróman bárnatý pri pH 4,6 [2, 8], alebo možno využiť malú rozpustnosť chloridu bárnateho v koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej [4, 9].

Najväčšie ťažkosti pri oddelovaní prvkov alkalických zemín robí oddelenie rádia od bárya.

Pre stanovenie rádia boli vypracované viaceré postupy: spoluzrážanie stôp rádia so solami bárya alebo olova ako neizotopickými nosičmi [10—22], separácia stôp rádia na vymieňačoch iónov [15, 23, 24], sorpcia rádia na sklenú dosku s vrstvou želatíny, v ktorej je dispergovaný adsorbent [25], a napokon emanometrická metóda [26—28], pre rádium selektívna, ktorá sa používa pri stanovení stupňa internej kontaminácie rádiom na základe merania aktivity radónu vo vydechovanom vzduchu.

Experimentálna časť

Chemikálie a prístroje

- Nosič stroncía v roztoku ako octan (1 ml = 1 mg Sr).
- Nosič bárya v roztoku ako chlorid (1 ml = 1 mg Ba).
- Nasýtený roztok uhličitanu sodného.
- Koncentrovaný roztok amoniaku.
- 65 % kyselina dusičná.
- Dymivá kyselina dusičná ($h = 1,52$).
- 2 % roztok chloridu železitého.

5 % kyselina chlorovodíková.

4 % roztok citranu amónneho o pH 7,8—8,1.

Vymieňač iónov katex S o zrnitosti 50/100 mesh, výrobca Výzkumný ústav syntetických pryskyříc, Pardubice.

Roztok ^{90}Sr , ^{140}Ba a ^{226}Ra vo forme chloridov.

Všetky použité chemikálie boli čistoty p. a.

Aktivita sa merala Geigerovou—Müllerovou trubicou so sludovým koncovým okienkom, pH elučného činidla sa meralo na laboratórnom pH-metri typu PHK-1. pH elučného činidla sa nastavovalo pomocou roztoku hydroxidu sodného.

Pracovný postup

Prvky alkalických zemín sa izolujú z pôvodnej vzorky moču alebo vody vyzrážaním ako uhličitaný. Po pridaní 20 mg báryového a 30 mg stronciového nosiča sa pridá 10 ml nasýteného roztoku uhličitanu sodného a 10 ml koncentrovaného amoniaku. Zrazenina sa po 12 hodinovom státi odcentrifuguje. Vápnik sa oddelí dusičnanovou metódou [29]. Zrazenina, obsahujúca zmes dusičnanov stroncia, bárya a rádia, rozpustí sa asi v 10 ml vody, pridá sa 1 ml 2 % roztoku chloridu železitého a po kvapkách za stáleho miešania 1 ml koncentrovaného amoniaku. Vylúčený hydroxid železitý sa odcentrifuguje a zahodí sa (odporúča sa zrážať plynným amoniakom).

Dusičnany stroncia, bárya a rádia sa prevedú na chloridy niekoľkonásobným odparením do sucha so zriedenou kyselinou chlorovodíkovou. Vodný roztok takto vzniknutých chloridov sa preleje cez kolónku o rozmeroch 13×1 cm, naplnenú katexom S vo vodíkovom cykle do výšky 10 cm. Elúcia sa robí 4 % roztokom citranu amónneho o pH v rozmedzí 7,8—8,1 rýchlosťou 0,3 ml/min. Na prípravu preparátov na meranie sme odoberali tieto frakcie:

40—50 ml na meranie stroncia,

51—80 ml na meranie bárya,

90—160 ml na meranie rádia.

Do eluátu, obsahujúceho stroncium, resp. báryum, pridajú sa 3 ml 20 % hydroxidu sodného a 2 ml nasýteného roztoku uhličitanu sodného. Vylúčený uhličitan strontnatý, resp. báratý sa odcentrifuguje a niekoľkokrát (najmenej 3 krát) sa premyje destilovanou vodou. Nakoniec sa zrazenina rozptýli v približne 0,3 ml destilovanej vody. Vzniknutá suspenzia sa pomocou kvapkadla preniesie na zvážené hliníkové misky. Voda sa zo suspenzie odparí pri teplote nepresahujúcej 60 °C. Po vysušení sa preparát odváži, vypočíta sa váha zrazeniny a meria sa jeho rádioaktivita.

Do eluátu, obsahujúceho rádium, pridá sa 20 mg báryového nosiča. Po dôkladnom premiešaní sa pridajú 3 ml 20 % hydroxidu sodného a 2 ml nasýteného roztoku uhličitanu sodného. Vylúčený uhličitan báratý, na ktorý sa strháva rádium, spracuje sa ako v predchádzajúcom prípade.

Aktivitu jednotlivých rádioizotopov v celej vzorke počítame podľa vzťahu

$$A = a \frac{c_t}{c_p \cdot \eta}$$

kde A = aktivita celej vzorky,

a = namieraná aktivita preparátu,

c_t = teoretický výťažok (uhličitan strontnatý, resp. báratý), vypočítaný z množstva pridaného nosiča,

c_p = výťažok, dosiahnutý v skutočnosti,

η = účinnosť počítača.

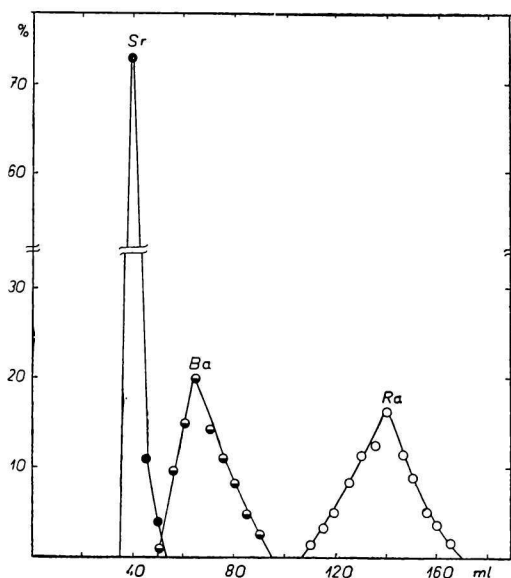
A aj a sú v ľubovoľných rovnakých jednotkách; podobne c_t a c_p .

Výsledky a diskusia

Použili sme vzorky moču a vody, do ktorých sme pridali rádioizotopy ^{90}Sr , ^{140}Ba a ^{226}Ra . Oddelenie stroncia, bárya a rádia sme sledovali v závislosti od koncentrácie a pH elučného činidla. Použité koncentrácie a hodnoty pH sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Koncentrácia citranu amónneho %	pH citranu amónneho				
	6,0	6,5	7,0	7,8	8,5
12	6,0	6,5	7,0	7,8	8,5
4	7,0	7,5	7,8	8,0	8,1



Obr. 1. Elúcia 4 % roztokom citranu amónneho. Závislosť percenta pôvodného množstva v eluáte od množstva elučného činidla.

Rýchlosť elúcie bola 0,3 ml/min. Zachytávali sa frakcie po 5 ml, z ktorých sa odoberal 1 ml na meranie rádioaktivity. Pri koncentrácii 12 a 5 % citranu amónneho sa nedosiahlo oddelenie stroncia, bárya a rádia.

Na obr. 1 je znázornené oddeľovanie stroncia, bárya a rádia 4 % roztokom citranu amónneho pri pH 8,1. Pri hodnotách pH 7,8 a 8,0 sa dosiahli obdobné výsledky. Na obr. 1 vidieť, že pri dodržaní uvedených podmienok sa dosiahlo dobré oddelenie stroncia, bárya a rádia. Experimentálne výsledky sa týkajú stanovenia rádiostroncia, rádiobárya a rádia v moči, v úžitkovej i pitnej vode.

Pracovný postup sa nemení. Izolácia uvedených rádioizotopov z moču nerobila nijaké ťažkosti.

Na vymieňači iónov domácej výroby sme dosiahli veľmi dobré oddelenie bárya a rádia, stroncia a rádia a dobré oddelenie stroncia a bárya. Nedokonalé oddelenie bárya a stroncia zapríčiňuje pri stanovení stroncia zníženie jeho výťažku asi o 7 %, zatiaľ čo pri stanovení bárya spôsobuje jeho zvýšenie o 9 %. Ďalšie chyby majú pôvod v nepresnosti pri odmeriavaní nosiča a pri vážení preparátu. Nepresnosť pri odmeriavaní nosiča predstavuje pri stanovení stroncia a bárya chybu okolo 1 %. Pri stanovení rádia, keďže sa nosič odmeriava dvakrát, je táto chyba oniečo vyššia a dosahuje hodnotu 3 %. Pomerne veľká chyba vzniká pri vážení preparátov, až 4 %. K uvedeným chybám pristupuje ešte chyba spôsobená štatistickou fluktuáciou aktivity a zmenami geometrických podmienok pri meraní.

Výhodou opísanej metódy je, že umožňuje stanoviť vedľa seba rádioizotopy stroncia, bárya a rádia, že je pomerne jednoduchá a nenáročná na chemikálie a laboratórne zariadenie. Použité chemikálie a prístroje sú domácej výroby.

К РАЗДЕЛЕНИЮ НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИОНИТАХ

Э. Гантабал, М. Фойтик, В. Русек, Т. Трновец

Институт гигиены работы и профзаболеваний, Братислава

Мы разработали методику, которая позволяет разделить радиостронция, радиобария и радия. Мы обработали образцы мочи и воды с прибавленной активностью ^{90}Sr , ^{140}Ba и ^{226}Ra . После прибавления носителей стронция и бария произошло осаждение щелочноземельных металлов во виде карбонатов, чем достиглось их сконцентрирования. Кальций был отделен от стронция, бария и радия нитратовым методом, используя этого, что кальций растворим в дымящей азотной кислоте ($d = 1,52$), пока что стронций, барий и радий не растворяются. После переведения на хлориды стронций, барий и радий разделяли на ионите Катекс S в водородном цикле зернистости 50/100 меш, промыванием 4 % раствором лимонно-аммониевой солью о pH 7,8—8,1. Методика удобна для определения приведенных радиоизотопов в моче, в промышленной и питьевой водах.

Preložil M. Fedoroňko

BEITRAG ZUR TRENNUNG EINIGER ERDALKALIMETALLE AN
IONENAUSTAUSCHERN

E. Hantabál, M. Fojtík, V. Rusek, T. Trnovec

Institut für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten, Bratislava

Es wurde eine Methode zur Trennung von Radiostrontium, Radiobarium und Radium ausgearbeitet. Es wurden Harn- und Wasserproben mit hinzugefügtem aktivem ^{90}Sr , ^{140}Ba und ^{226}Ra untersucht. Nach der Zugabe der Träger für Strontium und Barium wurden die Erdalkalimetalle in Form von Carbonaten ausgefällt; dadurch wurde die Konzentrierung der Erdalkalimetalle erzielt. Calcium wurde mittels der Nitratmethode vom Strontium, Barium und Radium abgetrennt, u. zw. auf Grund der Löslichkeit des Calciums in der rauchenden Salpetersäure ($d = 1,52$), während dies bei Strontium, Barium und Radium nicht der Fall ist. Nach Überführung von Strontium, Barium und Radium in Chloride werden diese an dem Ionenaustauscher Katex S im Wasserstoffzyklus (Körnung 50/100 mesh) getrennt, u. zw. durch Eluieren mit einer 4 % Ammoniumcitrat-Lösung im pH-Bereich 7,8—8,1. Die beschriebene Methode eignet sich für die Bestimmung angeführter Radioisotope im Harn sowie auch im Nutz- und Trinkwasser.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Trnovec T., *Pracovní lékařství* **11**, 206 (1959).
2. Harrison C. E., Raymond W. H. A., *J. Nuclear Energy* **1**, 98 (1955).
3. Sunderman D. N., *U. S. Atomic Energy Commission, Rept. AECU-3159* (1959).
4. Kooi J., *Anal. Chem.* **30**, 532 (1958).
5. Strohmayer F., Pfaff C., *Handbuch der analytischen Chemie I*, 412. Altona 1921.
6. Merritt W. F., *Can. J. Chem.* **36**, 425 (1958).
7. Hahn R. B., Straub C. P., *J. Am. Water Works Assoc.* **47**, 325 (1955).
8. Beyer G., Rieman W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **19**, 35 (1947).
9. Coryell C. D., Sugarman H., *Radiochemical Studies, The Fission Products*. Nat. Nucl. Energy, Series IX, Vol. 9. New York 1951.
10. Harley I. H., Whitney I. B., *U. S. Atomic Energy Commission, Rept. NYO-4700* (1957).
11. Schubert Z., Myers L. S., Jackson I. A., *U. S. Atomic Energy Commission, Rept. ANL-4509* (1955).
12. Hursh I. B., *U. S. Atomic Energy Commission, Rept. AECU-4024* (1958).
13. Ames D. P., Sedlet J., Anderson H. H., Kohman T. P., *The Transuranium Elements*, Part II, IV — 14 B, 1700. McGraw-Hill Book, New York 1949.
14. Sedlet J., *Proc. of Bio-Assay and Analytical Chemistry Meeting*, National Lead Co. of Ohio (1955).
15. Russel E. R., Lesko R. C., Schubert I., *Nucleonics* **7**, No 1, 60 (1950).
16. Harley I. H., Fotti S., *Nucleonics* **10**, No 2, 45 (1952).
17. Petrov H. G., Nietzel O. A., De Sesa M. A., *Anal. Chem.* **32**, 926 (1960).
18. Wamser C. A., Bernsohn E., Keeler R. A., Onacki I., *Anal. Chem.* **25**, 827 (1953).
19. Nikitin B. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **1**, 19 (1934).

20. Berker F. B., Thatcher L. L., *Anal. Chem.* **29**, 1573 (1957).
21. Kirby H. W., Brobeck R. M., *U. S. Atomic Energy Commission, Rept. MLM-1003* (1954).
22. Kallmann S., *Anal. Chem.* **20**, 449 (1949).
23. Tompkins E. R., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3520 (1948).
24. Laskorin B. N., Iljanov V. S., Sviridova R. A., Artatkin A. M., Južin A. I., *Atomnaja energija* **7**, 110 (1959).
25. Vlček B., *Čs. hygiena* **7**, 8 (1962).
26. Spicyn V. J., Zaborenko K. B., *Ž. neorg. chim.* **1**, 2160 (1956).
27. Dancer G. H. C., Michaelism M., *U. S. Atomic Energy Commission, Rept. RCC/M-10* (1958).
28. Babeškin A. M., Baranov V. I., Zaborenko K. B., *Zavod. lab.* **24**, 996 (1958).
29. Zbořil V., Šebastian I., Trnovec T., Ďurček K., *Chem. zvesti* **14**, 91 (1960).

Do redakcie došlo 23. 4. 1963

Adresa autorov:

Prom. chemik Eugen Hantabál, prom. chemik Marián Fojtik, inž. Vlastimil Rusek, prom. lekár Tomáš Trnovec, Ústav hygieny práce a chorób z povolania, Bratislava, Dukelská 20.