

Stanovenie ^{226}Ra využitím sorbentu MnO_2 – PAN

VERONIKA GARDOŇOVÁ, SILVIA DULANSKÁ, LUBOMÍR MÁTEL a BIANKA HORVÁTHOVÁ

Katedra jadrovej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina CH – 1, 842 15, Bratislava;
vgardonova@gmail.com

Determination of ^{226}Ra by using MnO_2 – PAN resin

Natural radioactivity of hydrosphere is produced as a result of its interaction with the lithosphere and the atmosphere. The main natural radionuclides in water are the uranium decay chain nuclides, ^{232}Th and ^{40}K . The presented article deals with the separation of ^{226}Ra from the water samples by method of extraction chromatography. New selective resin MnO_2 – PAN was used at the separation. Separation benefited from a new selective sorbent MnO_2 – PAN. Obtained ^{226}Ra activity concentrations of the analysed samples were compared with the limit values set out in Edict 528 of the Ministry of Health of the Slovak Republic in 2007.

Key words: ^{226}Ra separation, MnO_2 – PAN resin, water

Úvod

Rádioaktívne látky prítomné v hydrosfére sa podľa pôvodu môžu rozdeliť na prírodné a umelé. Medzi prírodné rádioaktívne látky patria rádionuklidy a ich rádioaktívne dcérske prvky vylúhované z pôdy a z minerálov, ktoré sa dostávajú do hydrosféry, ako aj rádionuklidy vzniknuté v horných vrstvách atmosféry vplyvom kozmického žiarenia a následne rozpustené vo vodách. Medzi umelé rádioaktívne látky sa zahrňujú rádionuklidy vznikajúce pri výbuchoch jadrových zbraní a pri činnosti jadrovej energetiky zariadení a jadrovej priemyslu (Tölgyessy a Harangozó, 2000). Prírodná rádioaktivita vôd je daná obsahom rozpustených pevných a plyných prírodných rádioaktívnych látok. Hlavnými prírodnými rádionuklidmi podzemných a povrchových vôd prechádzajúcimi z horninového prostredia sú ^{40}K , ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{226}Ra a ^{222}Rn . Z daných rádionuklidov sú najčastejšie vo vode zastúpené nuklidy uránového rozpadového radu: zmes ^{238}U + ^{234}U (+ ^{235}U), označovaná ako U_{nat} , ^{226}Ra a ^{222}Rn (<<http://u1.webconsult.sk/archives/117>>, 22. 03. 2013).

Hodnoty objemovej aktivity rádia vo vodách sa vyznačujú rozptýlom od 0,002 do 9,7 Bq · l⁻¹. Najvyššie hodnoty majú minerálne a termálne vody. Prírodná minerálna voda predstavuje mikrobiologicky bezchybnú podzemnú vodu, ktorá vyviera na zemský povrch z jednej či viacerých prirodzených alebo umelých výstupných ciest. Od pitnej vody sa odlišuje charakteristickým pôvodným obsahom minerálov, stopových prvkov alebo ich častí, ako aj fyziologickým účinkom a svojou pôvodnou čistotou. Minerálne vody Slovenska vykazujú rozdielne hodnoty objemovej aktivity rádia v závislosti od svojho chemického zloženia, vzťahu ku geologickej stavbe, obsahu CO_2 , H_2S (<<http://u1.webconsult.sk/archives/117>>, 22. 03. 2013; <<http://www.copijeme.sk/mineralne-vody>>, 23. 03. 2013).

Mikrobiologicky bezchybná prírodná podzemná voda, ktorá vyviera na zemský povrch, je pramenitá voda. Podzemný zdroj pramenitej vody možno využívať len z vodnej stavby (studne), ktorú po istom sledovaní povoľuje Obvodný úrad životného prostredia. Pod pojmom liečivá voda sa rozumie minerálna voda, ktorá pre svoje jedinečné zloženie, vhodné na liečenie, bola uznaná podľa zákona. Od iných podzemných vôd sa odlišuje výnimočným obsahom celkových rozpustených tuhých látok presahujúcich 1 000 mg/l alebo obsahom rozpustených plyných látok presahujúcich 1 000 mg/l oxidu uhličitého, alebo obsahom najmenej 1 mg/l sulfánu a zložením vhodným na liečenie.

Zdroj prírodnej liečivej vody musí byť najmenej päť rokov sledovaný, aby sa preukázali jej liečivé účinky v balneologickej praxi, stálosť jej zloženia a aby sa nezmenili jej výživové vlastnosti. Následne je uznaná za prírodný liečivý zdroj Ministerstvom zdravotníctva SR (Štátnou kúpeľnou komisiou – ŠKK) (<<http://www.copijeme.sk/mineralne-vody>>, 23. 03. 2013).

Z daných typov vôd sa stanovoval rádionuklid rádia ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1620$ rokov, α – žiarič). Tento rádionuklid je nebezpečný pre ľudský organizmus, pretože sa ukladá v kostiach a jeho premenou sa uvoľňuje ^{222}Rn , z ktorého asi 67 % difunduje do krvi a je z nej vylučovaný. Rádionuklid rádia sa vyznačuje chemickou podobnosťou s vápnikom. Preto jeho nadmerný príjem môže viesť k jeho značnej koncentrácii v kostiach. Krátkodobé dcérske produkty ^{226}Ra potom prispievajú k vnútornému ožiareniu (Tölgyessy, Mátel a Holý, 2006).

Experimentálna časť

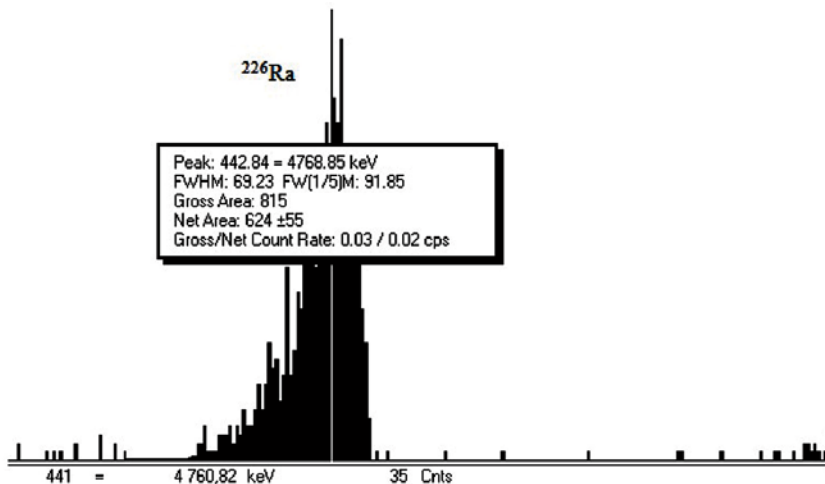
Pri separácii ^{226}Ra zo vzoriek prírodných minerálnych, pramenitých vôd a pitnej vody sa aplikovala metóda separácie založená na princípe extrakčnej chromatografie

s využitím selektívneho komerčného sorbentu MnO_2 – PAN. Extrakčná chromatografia je v súčasnosti najvýkonnejšia technika dostupná pre rýchlu a selektívnu prípravu vzoriek. Jej podstatou je zachytenie molekúl látky na tuhom sorbente, cez ktorý prechádza vzorka. Pri extrakcii sa využíva chemická vlastnosť molekúl, ktoré sa v dôsledku medzimolekulových interakcií zachytávajú na sorbente (Klouda, 2003). Pri separácii bol použitý sorbent MnO_2 – PAN, predstavujúci nový sorbent, ktorý sa od sorbentu MnO_2 líši naviazaním polyakrylonitrilu na svoj povrch, čím zabezpečuje jeho vysokú stabilitu. Výhodou použitia nového sorbentu je, že pri elúcii Ra frakcie sa nemusí použiť H_2O_2 a tým nedochádza k rozrušeniu sorbentu (< http://www.triskem-international.com/iso_album/tki8_en_binderonline.pdf>, 22. 03. 2013). Vzorka sa následne upravila na alfa meranie spoluzrážaním s Ba^{2+}

(< <http://www.environment.gov.au/ssd/publications/ir/pubs/ir501.pdf>>, 22. 03. 2013). Výhodou použitej metódy bola minimalizácia tvorby nebezpečných anorganických a organických odpadov a relatívne krátky čas separácie.

Postup separácie

Na začiatku separácie bolo nutné jemne sýtené a sýtené vzorky vôd povariť, aby sa odstránil CO_2 . K jednotlivým analyzovaným vzorkám vôd sa následne pridalo $200 \mu\text{l Ca}^{2+}$ ($100 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) a $50 \mu\text{l}$ stopovacieho rádionuklidu ^{133}Ba na sledovanie výťažku separácie. Hydroxidom sodným sa upravilo pH vzorky na hodnotu 7 ($\pm 0,04$). Pri $\text{pH} = 7$ sa rádium adsorbuje na sorbente MnO_2 – PAN s maximálnym výťažkom. Vzorka sa naniesla na pripravenú kolónu (výška kolóny asi 40 cm, priemer 1 cm)

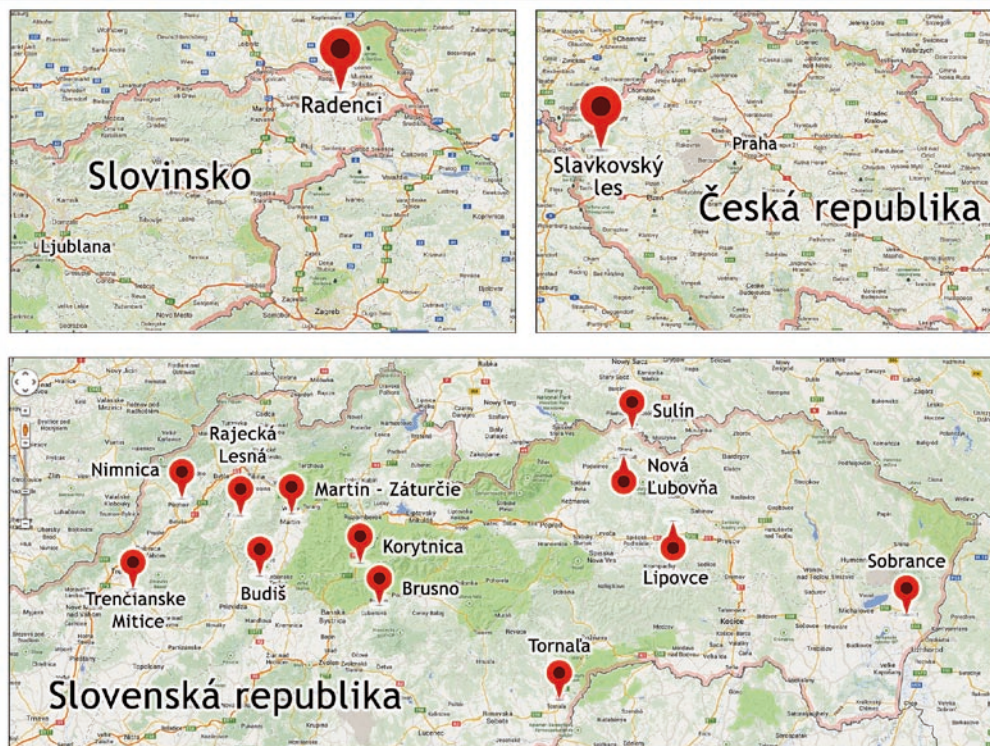


◀ Obr. 1. Alfa spektrum ^{226}Ra v prírodnej minerálnej vode Budiš.

Fig. 1. Alpha spectrum of ^{226}Ra in natural mineral water Budiš.

Obr. 2. Mapa odberných miest analyzovaných vzoriek.

Fig. 2. Map of sampling points of analysed water samples.



so sorbentom MnO_2 – PAN (2 ml). Sorbent bol kondicionovaný deionizovanou vodou a následne sa naniesla vzorka vody s prietokovou rýchlosťou $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Kolóna sa premyla 20 ml deionizovanej vody. Rádium bolo eluované 20 ml $6,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl. Vzorka rádia bola pripravená na meranie metódou spoluzrážania s Ba^{2+} podľa nasledujúceho postupu. Eluovaná frakcia sa odparila dosucha. K odparku sa pridalo 20 ml $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl, 3 g síranu amónneho, 200 μl nosiča Ba^{2+} ($250 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) a 5 ml izopropylalkoholu. Takto upravená vzorka sa na 15 min. vložila do ľadového kúpeľa a zároveň do ultrazvuku. Vzorka sa prefiltrovala na filtri (25 mm Tuffryn® membrane filter, 0,2 μm), vysušila po IČ lampou. Preparát bol najskôr zmeraný na HPGe spektrometri na určenie výťažku separácie a následne sa

rádium zmeralo na metrologicky overenom dvojkomorovom α -spektrometri 576A s ULTRA™ AlphaDetector 600, EG&G ORTEC. Spektrá boli následne spracované programom GammaVision (32-bit), EG&G ORTEC (obr. 1).

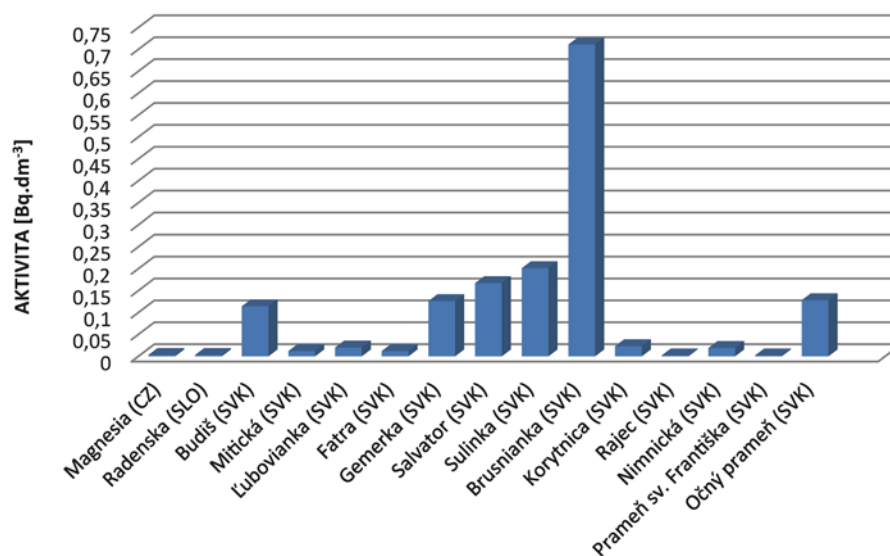
Výsledky a diskusia

Práca bola venovaná separácii rádia z rôznych prírodných minerálnych, pramenitých, pitných a liečivých vôd. Zdroje jednotlivých analyzovaných vzoriek vôd sú vyznačené na obr. 2.

Porovnaním rádiochemických výťažkov rádia v jednotlivých analyzovaných vzorkách vôd sa zistilo, že účinnosť separácie sa pohybovala v rozmedzí od 92,1

Obr. 3. Grafické porovnanie aktivít jednotlivých vzoriek.

Fig. 3. Graphical comparison of the activities of samples.



Tab. 1
Výsledky stanovenia ^{226}Ra v analyzovaných vzorkách
Results of determination of ^{226}Ra in analysed samples

	Názov vzorky Name of sample	Miesto odberu Sampling point	R (^{133}Ba) [%]	A ± U [Bq · dm ⁻³]
Prírodná minerálna voda Natural mineral water	Magnesia (CZ)	Slavkovský les	100,0	0,003 ± 0,001
	Radenska (SLO)	Radenci	100,0	0,003 ± 0,001
	Budiš (SVK)	Budiš	95,1	0,114 ± 0,008
	Mitická (SVK)	Trenčianske Mitice	100,0	0,012 ± 0,001
	Lubovianka (SVK)	Nová Lubovňa	96,2	0,020 ± 0,002
	Fatra (SVK)	Martin – Záturčie	98,2	0,012 ± 0,001
	Gemerka (SVK)	Tornaľa	98,0	0,126 ± 0,020
	Salvator (SVK)	Lipovce	100,0	0,167 ± 0,015
Prírodná liečivá voda Natural healing water	Sulinka (SVK)	Sulín	67,9	0,201 ± 0,020
	Brusnianka (SVK)	Brusno	100,0	0,711 ± 0,050
	Nimnická (SVK)	Nimnica	100,0	0,019 ± 0,002
Pramenitá voda Mountain spring water	Korytnica (SVK)	Korytnica	98,1	0,023 ± 0,002
	Rajec (SVK)	Rajecká Lesná	100,0	0,002 ± 0,001
	Prameň sv. Františka (SVK)	Rajecká Lesná	98,0	0,002 ± 0,001
Pitná voda/Potable water	Očný prameň (SVK)	Sobrance	92,1	0,128 ± 0,008

Poznámka: U = k. u, k = 2; U – rozšírená neistota; CZ – Česká republika; SVK – Slovensko; SLO – Slovinsko

Note: U = k. u, k = 2; U – expanded uncertainty; CZ – Czech Republic; SVK – Slovakia; SLO – Slovenia

do 100 % s výnimkou výťažku pri separácii rádia v liečivej vode Sulinka, kde pri úprave pH došlo k vzniku koloidov (tab. 1). Na základe získaných výsledkov je možné pokladať danú metódu separácie ^{226}Ra na sorbente MnO_2 – PAN ako vhodnú a vysoko účinnú. V tab. 1 sú zároveň prezentované aj hodnoty objemových aktivít ^{226}Ra pre jednotlivé analyzované vody. Následne boli hodnoty objemových aktivít rádia porovnané s jednotlivými limitnými hodnotami určenými Vyhláškou 528 Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky z roku 2007. Najvyššia prípustná hodnota obsahu ^{226}Ra v prírodnej minerálnej vode a v prírodnej liečivej vode je $1,9 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ a v pramenitej a pitnej vode $0,6 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$. Porovnaním sa zistilo, že ani jedna z analyzovaných vzoriek vôd neprekračuje stanovené limitné hodnoty.

Grafické porovnanie aktivity jednotlivých analyzovaných vzoriek vôd je zobrazené na obr. 3.

Separácia z jednotlivých vzoriek vôd bola založená na metóde extrakčnej chromatografie s využitím nového selektívneho sorbentu MnO_2 – PAN. Preparáty na alfa spektrometrické stanovenie rádia boli pripravené spoluzrážaním s Ba^{2+} . Vysoké rádiochemické výťažky rádia poukazujú na vysokú účinnosť navrhovanej metódy separácie. Získané hodnoty objemovej aktivity rádia sa porovnali s limitnými hodnotami určenými vyhláškou,

pričom žiadna z analyzovaných vzoriek neprekročila dané limitné hodnoty.

PodĎakovanie. Stanovenie rádia pomocou MnO_2 – PAN sorbentu bolo realizované vďaka Grantu UK/169/2013 – Rádiochemická charakteristika popolčekovej skládky.

References

- TÖLGYESSY, J., MÁTEL, L. & HOLÝ, K., 2006: Chemické a rádioaktívne kontaminanty životného prostredia. *Omega Info, Bratislava, 12 – 13, 28.*
- TÖLGYESSY, J. & HARANGOZÓ, M., 2000: Rádioekológia. *Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Banská Bystrica, s. 23.*
< <http://u1.webconsult.sk/archives/117>>, 22. 03. 2013
< <http://www.copijeme.sk/mineralne-vody>>, 23. 03. 2013
- KLOUDA, P., 2003: Moderní analytické metódy. s. 46.
< http://www.triskem-international.com/iso_album/tki8_en_binderonline.pdf>, 22. 03. 2013
< <http://www.environment.gov.au/ssd/publications/ir/pubs/ir501.pdf>>, 22. 03. 2013

Rukopis doručený 10. 9. 2013

Revidovaná verzia doručená 3. 10. 2013

Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013

Determination of ^{226}Ra by using MnO_2 – PAN resin

The various isotopes of radium originate from the radioactive decay of uranium or thorium. It is known that Ra has more than 20 isotopes, all of them radioactive. Long-term exposure to radium increases the risk of developing several diseases. External the exposure to radium's gamma radiation increases the risk of cancer to varying degrees in all tissues and organs. However, the greatest health risk from radium is from exposure to its radioactive decay product radon. Various types of natural mineral, mountain spring, potable and natural healing water from Slovakia, Slovenia and Czech Republic have been tested for determination of ^{226}Ra using MnO_2 – PAN resin. MnO_2 – PAN resin was given by its producer Doc. Šebesta. MnO_2 – PAN resin consists of very fine MnO_2 particles and modified polyacrylonitrile

(PAN) as binding polymer offering a very stable MnO_2 resin with a very high surface area. The separation of ^{226}Ra from the water samples was based on the method of extraction chromatography. Preparates for alpha spectrometric determination of radium were prepared by coprecipitation of Ba^{2+} . High radiochemical yields of radium (more than 92 %) pointed out high separation efficiency of the proposed method. Only the sample of Sulinka was the exception, because adjustment of pH caused to form the colloid. Obtained ^{226}Ra activity concentrations of the analysed samples were compared with the limit values set out in Edict 528 of the Ministry of Health of the Slovak Republic in 2007. By comparison, it was found that none of the analysed samples exceeded the set limit values.